

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SECHZEHNTER BAND

Mit 93 Textfiguren und 2 Tafeln

(Ausgegeben Juni — Juli 1923)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN UND JULIUS SPRINGER
AKT.-GES., BRAUNSCHWEIG BERLIN

1923

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Inhalt.

	Seite
H. Mark und K. Weissenberg: Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetrajodids. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.) Mit sieben Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 5. April 1923)	1
J. Herweg: Über die Temperaturabhängigkeit der am ZnS-Cu-Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der Dielektrizitätskonstanten. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1923)	23
— Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die durch Belichtung vergrößerte Dielektrizitätskonstante des ZnS-Cu-Phosphors. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1923)	29
Theodor SEXT: Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. (Teilweise Bemerkungen zu der Arbeit von L. Schiller.) (Eingegangen am 23. April 1923)	34
B. Gudden und R. Pohl: Lichtelektrische Leitung und chemische Bindung. (Eingegangen am 24. April 1923)	42
Gregor Wentzel: Neue numerische Untersuchung der Röntgenspektraltermen. (Eingegangen am 25. April 1923)	46
H. v. Euler und Erik G. Rudberg: Reaktionskinetische Studien. I. Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1923)	54
F. Henning und W. Heuse: Strahlungsmessungen an Platin und Wolfram. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1923)	63
Peter Pringsheim: Über die photochemische Umwandlung fluoreszierender Farbstofflösungen. (Eingegangen am 30. April 1923)	71
H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Über Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen. (Eingegangen am 23. März 1923)	77
K. F. Herzfeld, Zur Thermodynamik der Mischkristallbildung. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1923)	84
Sven Benner, Eine Differentialmethode zur Messung von Kapazitäten mit Verlusten. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. April 1923)	100
Carl Hermann, Über die natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle NaClO ₃ und NaBrO ₃ . Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1923)	103
S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Beiträge zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. II. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1923)	135
W. Pauli jr., Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes. (Eingegangen am 26. April 1923)	155
Karl Becker und Fritz Ebert, Röntgenspektroskopie an Metallverbindungen. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung. Osram-Konzern.) (Eingegangen am 7. Mai 1923)	165
B. Gudden und R. Pohl, Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1923)	170
Kurt Bennewitz und Franz Simon, Zur Frage der Nullpunktsenergie. (Eingegangen am 8. Mai 1923)	183
H. Schulz und H. Hanemann, Oberflächenschichten bei Metallreflexion. (Eingegangen am 14. Mai 1923)	200

J. Würschmidt, Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft und der Remanenz von der Magnetisierungsfeldstärke. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1923)	203
Fritz Emde, Polare und axiale Vektoren in der Physik. Äußerung zu den Bemerkungen von L. Prandtl. (Eingegangen am 14. Mai 1923) . . .	209
R. Seeliger, Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Günther-Schulze über die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. (Eingegangen am 24. Mai 1923)	211
N. Uspenski und S. Konobejewski, Die Beugung der Röntgenstrahlen in mikrokristallinen Strukturen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1923)	215
A. Einstein, Notiz zu der Arbeit von A. Friedmann „Über die Krümmung des Raumes.“ (Eingegangen am 31. Mai 1923)	228
M. Born und W. Heisenberg, Die Elektronenbahnen im angeregten Heliumatom. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1923)	229
Maria Mell, Brechung und Absorption des Lichtes in der Zinkblende bei Temperaturen bis zu 700°. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923)	244
W. Bothe, Eichmethoden für Emanationselektrometer. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1923)	266
Otto Klemperer, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1923)	280
W. Tschulanowsky, Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf das Serienspektrum des Heliums. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923)	300
H. Mark und K. Weissenberg, Röntgenographische Bestimmung der Struktur gewalzter Metallfolien. II. Mitteilung. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1923)	314
W. Bothe, Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen. I. Mitteilung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Tafel. (Eingegangen am 8. Juni 1923)	319
Marianus Czerny, Über eine neue Form der Rubensschen Reststrahlenmethode. (Eingegangen am 6. Juni 1923)	321
E. J. Gumbel, Zur analytischen Darstellung zweigipfliger Verteilungskurven. (Eingegangen am 7. Juni 1923)	332
M. Polanyi und E. Schmid, Ist die Gleitreibung vom Druck normal zu den Gleitflächen abhängig? Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1923)	336
Elemér Schwarz, Ein neuer einfacher Satz in der geometrischen Optik der Linsen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1923) .	340
G. Hettner, Anwendung der Radiometertheorie von E. Einstein auf die Westphalschen Radiometermessungen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1923)	345
A. Kratzer, Kombinationsbeziehungen und Terme im Bandenspektrum des Heliums. (Eingegangen am 6. Juni 1923)	353
L. Vegard, Das Nordlichtspektrum und die Konstitution der oberen Atmosphärenschicht. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1923)	367
A. Landé, Zur Theorie der Röntgenspektren. (Eingegangen am 12. Juni 1923)	391
Karl Fehrle, Phasenverschiebung, Relativbewegung und radioaktiver Zerfall. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. Juni 1923)	397
Autorenregister	408

Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetrajodids.

Von H. Mark und K. Weissenberg.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.]

Mit sieben Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 5. April 1923.)

Einleitung. Für die Strukturchemie, welche es unternimmt, aus der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekeln das chemische Verhalten der letzteren verständlich zu machen, eröffnet die Röntgenanalyse der Kristalle eine neue Möglichkeit, Gesichtspunkte über die Form und Größe der Molekeln im Kristall sowie über die Lage der Atome im Molekel zu gewinnen. Man kann erwarten, daß verschiedene Fragen der organischen Chemie¹⁾, wie etwa die nach der räumlichen oder ebenen Anordnung der C-Atome im Benzolring, oder wie die nach der Verteilung der Valenzen im Methan durch experimentelle Beiträge auf dem Gebiet der röntgenographischen Kristallanalyse eine Förderung erfahren können. Denn schon die durch die makroskopische Goniometrie ermöglichte Feststellung der Kristallklasse (a) — also der Symmetrieelemente — eines Kristalles läßt sich in Beziehung zu der Molekelgestalt bringen²⁾. Dieser zunächst sehr lose Zusammenhang wird wesentlich präzisiert, wenn man aus den röntgenographisch in Angström-Einheiten erhältlichen Identitätsperioden die Zahl der Molekeln im Elementarkörper (b) gefunden hat, denn die Kenntnis, wie viele Molekeln notwendig sind, um die dem Kristall eigene Symmetrie zu erzeugen, gestattet einerseits auf die Eigensymmetrie der Molekel rückzuschließen, andererseits ihre Größe nach oben hin abzugrenzen. Wird noch die Raumgruppe (c) des untersuchten Kristalls festgestellt, so folgen daraus Anhaltspunkte über die gegenseitige Lage der Molekeln im Kristall, während der letzte Schritt, nämlich die Bestimmung der Atomschwerpunktslagen (d) nur in besonderen Fällen, nach dem genauen Studium der Intensitätsverhältnisse aller Röntgenogramme getan werden kann.

¹⁾ Vgl. hierzu besonders: W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. **34**, 33, 1922; W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 506, 1922; G. Shearer, Proc. Phys. Soc. **35**, 81, 1923; W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. **34**, 98, 1922.

²⁾ Vgl. etwa P. Groth, Chemische Kristallographie und P. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums, S. 451. Leipzig 1919.

Bis zu welchem der vier hier angegebenen Schritte man in einem speziellen Fall die Untersuchung zu führen vermag, hängt im wesentlichen von der gegebenen Substanz, zum Teil aber auch von der verwendeten Methode ab (Drehkristallmethode, Schichtlinienbeziehung).

Zuerst hat de Broglie¹⁾ Drehkristalldiagramme veröffentlicht, die er zur Analyse der einfallenden Röntgenstrahlung verwenden wollte; H. Seemann²⁾ hat im Jahre 1919 angegeben, daß durch fächerförmig konvergent einfallendes Licht „vollständige Spektraldiagramme“ zu erhalten sind. Die Andeutungen, welche sich dort für die Auswertung solcher Diagramme finden, hat E. Schiebold erweitert und in Verbindung mit Lauediagrammen zu Gitterbestimmungen benutzt. Über die Auswertung der Diagramme findet sich nur eine kurze Notiz in dem Buche von F. Rinne³⁾; es wird dort angegeben, daß durch Benutzung der Bremsstrahldiagramme die Berechnung des Winkels zwischen reflektierender Gitterebene und Drehachse durchgeführt und auf diese Weise die Gitterbestimmung kontrolliert werden kann. Einen anderen Weg hat 1921 M. Polanyi⁴⁾ eingeschlagen, um mit Hilfe von Dreh- oder Faserdiagrammen Gitterbestimmungen durchzuführen. Zur Deutung der „Faserdiagramme“, welche R. O. Herzog und W. Jancke bei Durchleuchtung paralleler Zellulosefasern erhielten, hat Polanyi gezeigt, daß in Dreh- und Faserdiagrammen um eine Hauptachse alle Interferenzen auf Schichtlinien angeordnet sind, aus deren Abstand die Periode in Richtung der als Faser- oder Drehachse eingestellten Hauptachse mit großer Sicherheit bestimmt werden kann; für die Indizierung der reflektierenden Netzebenen fand er, daß alle Interferenzen auf einer Schichtlinie denselben Index bezüglich der eingestellten Hauptachse haben, so daß die $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen (die Zone der Hauptachse) auf den Äquator, alle Ebenen $\langle h k l \rangle$ auf die erste, $\langle h k 2 \rangle$ auf die zweite usf., schließlich $\langle h k l \rangle$ auf die l^{te} Schichtlinie reflektieren. Auf diese Weise hat M. Polanyi⁵⁾ auch das Gitter der Cellulose bestimmt.

M. Polanyi und K. Weissenberg⁶⁾ haben dann die Schichtlinienbeziehung auf beliebige kristallographische Richtungen als Dreh-(Faser-)achsen und beliebige Winkel zwischen Drehachse und Strahl

1) C. R. 157, 924, 1913; 158, 177, 1914.

2) Phys. ZS. 20, 55 u. 169, 1919.

3) Einf. in die krist. Formenlehre. Leipzig 1919.

4) Die Naturwiss. 9, 337, 1921; ZS. f. Phys. 7, 170, 1921.

5) Ebenda S. 288, 1921.

6) ZS. f. Phys. 9, 123; 10, 44, 1922, ebenda ausführlicher Literaturnachweis.

erweitert und z. B. zur Bestimmung des Gitters von Phtalsäureanhydrid benutzt.

Neuerdings hat F. Rinne¹⁾ die Auswertung der Drehspektrogramme nach E. Schiebold veröffentlicht. Die Spektrogramme werden so erzeugt, daß der Kristallsplitter nicht um 360°, sondern nur um etwa 20 bis 30° gedreht wird; dadurch wird erreicht, daß vorzugsweise die Zone der Durchleuchtungsrichtung reflektiert. Die Indizierung der reflektierenden Netzebenen wird dadurch bestimmt, daß sie einerseits zur Zone der Durchleuchtungsrichtung (oder einer ihr benachbarten) gehören müssen und andererseits auf „schwach gekrümmten Hyperbeln“ liegen, längs deren der auf die Drehachse bezügliche Index der Gitterebenen konstant ist. Diese Hyperbeln sind mit den oben erwähnten Schichtlinien identisch. Aus der Indizierung kann dann durch Ausmessung der Ablenkungswinkel, wie bei Bragg, die Größe der Achsen im Gitter bestimmt werden²⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel des Harnstoffs gezeigt werden, wie man mit der Drehkristallmethode durch konsequente Anwendung der Schichtlinienbeziehung eine völlig sichere und im weitesten Umfang kontrollierbare Raumgruppenbestimmung durchführen kann.

Die erwähnte Beziehung besagt, daß beim Durchleuchten eines um eine kristallographische Richtung gedrehten Kristallsplitters sämtliche Interferenzen auf Schichtlinien angeordnet sind; ein Index bleibt für alle auf einer Schichtlinie liegenden Punkte konstant. Aus dem Abstand (e) der Schichtlinien von der horizontalen Mittellinie läßt sich die Identitätsperiode J auf der Drehachse mit Hilfe der Gleichung

$$J = \frac{n\lambda}{\cos\mu} \quad (1)$$

berechnen. Hier bedeutet n die Nummer der Schichtlinie und zugleich die Ordnung der Reflexion, λ die eingestrahlte Wellenlänge, während μ durch

$$90 - \mu = \arctg e/r \quad (2)$$

gegeben ist (r = Radius der Kamera.)

Im folgenden wird nun darauf Wert gelegt nicht eine Struktur vorzuschlagen, welche chemisch plausibel ist und mit einer oder zwei Röntgenaufnahmen nicht im Widerspruch steht, sondern es soll ausschließlich aus einer Reihe sich gegenseitig kontrollierender

¹⁾ Kristallogr. Formenlehre S. 238. Leipzig 1922.

²⁾ Vgl. E. Schiebold, ZS. f. Phys. 9, 180, 1922; Röntgenogr. Feinbaustudien der sächs. Ak. d. Wiss. 38, 3, 1921.

Röntgenogramme eine Struktur abgeleitet werden, welche als einzige mit den Diagrammen verträglich ist. Um diese Möglichkeit recht klar hervortreten zu lassen, sei zunächst die verwendete Methode kurz charakterisiert und dann zur Mitteilung der speziellen Ergebnisse übergegangen. Die Gitterbestimmung wurde in vier Schritten vollzogen, deren erster zu einer sicheren Bestimmung der quadratischen Form führt. Aus je einem Drehdiagramm um die a - und c -Achse des tetragonalen Harnstoffgitters lassen sich mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung eindeutig die Identitätsperioden auf diesen Richtungen und damit die Größe des Elementarkörpers und die quadratische Form angeben. Der zweite Schritt führt durch Drehaufnahmen um die Flächen- und Raumdiagonale zur Bestimmung der Identitätsperioden in diesen Richtungen und damit zu einer direkten experimentellen Bestimmung der Translationsgruppe, denn es liegt auf der Hand, daß z. B. im raumzentrierten Gitter die Periode auf $[111]$ nur halb so groß ist als im einfach primitiven Gitter mit denselben Achsen.

Im dritten Abschnitt ist eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe im wesentlichen mit Hilfe der von P. Niggli gegebenen Tabellen¹⁾ enthalten. Zu diesem Zweck diskutiert man systematisch an Hand der zitierten Tabellen die Gruppen von Auslöschungen, welche jede Raumgruppe notwendig fordert, und berücksichtigt, daß außer diesen notwendigen Auslöschungen auch zufällige hinzutreten können, welche durch Interferenz der strukturverschiedenen Atome entstehen. Somit werden mit Sicherheit diejenigen Raumgruppen ausgeschlossen sein, welche die Auslöschung irgend einer im Diagramm festgestellten Reflexion fordern. Unter den übrigen Raumgruppen wird man zunächst diejenige für die wahrscheinlichste halten, welche die meisten der in den Diagrammen gefundenen Auslöschungen als notwendig fordert. Um nun auch noch den auf die bestimmte Raumgruppe hindeutenden Wahrscheinlichkeitsschluß zu sichern, muß man für jede der anderen Raumgruppen den Unmöglichkeitsschluß erbringen, was dadurch geschehen kann, daß man zeigt, daß sich bei den anderen Gruppen kein Strukturfaktor finden läßt, welcher die experimentell gefundene Intensitätsverteilung wiedergibt.

Der vierte Schritt endlich bezweckt die Bestimmung der Atomschwerpunktslagen (Koordinaten der Beugungszentren). Da durch die (aus dem Molekulargewicht, der Dichte und der Bruttoformel bestimmte) Anzahl der Beugungszentren im Elementarkörper im Verein

¹⁾ P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919 (wird im folgenden mit P. Niggli, l. c., zitiert).

mit der Raumgruppe bereits gewisse Koordinaten festgelegt sind und damit bereits eine bestimmte Intensitätsverteilung gegeben ist, die man von der gefundenen subtrahieren kann, bleibt noch das Studium der restlichen Intensitäten übrig. Es liefert Anhaltspunkte für die noch fehlenden Koordinaten, deren Sicherheit von der Exaktheit und Zahl dieser Intensitätsmessungen abhängt.

A. Die Struktur des Harnstoffs.

I. Bestimmung der quadratischen Form.

Fig. 1 zeigt einen nadelförmigen Harnstoffkristall von der Art, wie sie für die Untersuchung verwendet wurden. In der chemischen

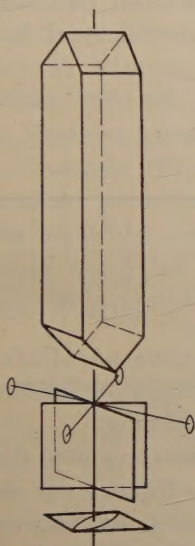


Fig. 1. Unterhalb des Kristalles sind die Symmetrieelemente der Klasse *Va* eingezeichnet.

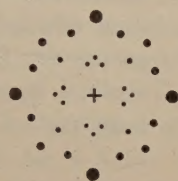


Fig. 2. Schematisches Laue-Diagramm des Harnstoffs.

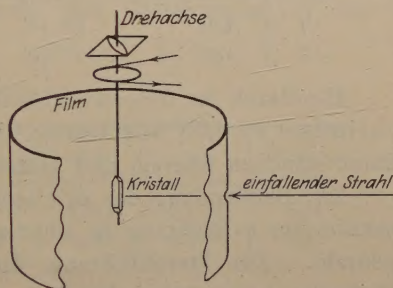


Fig. 3. Schematische Darstellung der Anordnung bei Aufnahme des Diagramms Fig. 1 der Tafel.

Kristallographie von Groth¹⁾ wird angegeben, daß die vierzählige Achse des tetragonalen Gitters parallel zur Nadelachse steht. Diese Angabe läßt sich leicht durch eine Laue-Aufnahme prüfen, bei welcher der Kristall parallel zur Nadelachse durchleuchtet wird; Fig. 2 zeigt ein schematisches Bild des dabei erhaltenen Diagramms. Man erkennt aus den Symmetrien des Bildes, daß die Durchleuchtungsrichtung tatsächlich die tetragonale Achse war; die im Bilde sichtbaren Symmetrie-

¹⁾ P. Groth, Chemische Kristallographie, 3. Teil, S. 539. Leipzig 1910.

ebenen parallel zu dieser Achse bestätigen außerdem, daß die Kristallklasse des Harnstoffs V_d und nicht S_4 ist. Die Lage der für diese Klasse charakteristischen Symmetrieelemente im Kristall zeigt ebenfalls die Fig. 1.

Die Identitätsperiode auf der vierzähligen Achse wird am besten mit Hilfe einer Drehaufnahme in einer Debye-Scherrer-Kamera bestimmt, wobei die tetragonale Achse als Drehachse eingestellt wird. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 3 dargestellt.

In Fig. 1 der Tafel, welche das erhaltene Drehdiagramm wiedergibt, erkennt man, daß sämtliche Interferenzen auf den Schichtlinien S_0 (Äquator), S_1 und S_1^- (obere und untere erste Schichtlinie) sowie auf S_2 und S_2^- (obere und untere zweite Schichtlinie) angeordnet sind. Die Schichtlinienabstände bestimmen die Identitätsperiode auf der Drehachse gemäß der Gleichung (1).

Aus Tabelle 1 kann man das Resultat der Ausmessungen und die daraus berechnete Gitterperiode entnehmen:

Tabelle 1.

n	$2e_n$	$90 - \mu = \arctg e_n/r$	$\cos \mu_n$	$1/J$	$J = c$
1	1,98	$19^\circ 10'$	0,328	0,2128	4,69
2	4,96	$41^\circ 00'$	0,656	0,2125	4,71

Hierdurch ist die zur vierzähligen Achse parallele Gitterperiode c zu 4,70 bestimmt; die Vermessungen der beiden Schichtlinien stimmen überein und stützen sich gegenseitig.

Zur Bestimmung der zu c senkrechten Periode a wird der Kristall parallel zur a -Richtung in einer zylindrischen Kamera vor dem Strahl gedreht. Zur Durchführung dieses Versuches ist notwendig, die Richtung der a -Achse im makroskopischen Kristall zu kennen. Im tetragonalen Gitter der Klasse V_d kann als a -Achse eine der beiden zu c senkrechten identischen digonalen Achsen oder auch eines der beiden Lote der hemimorphen Spiegelebenen benutzt werden¹⁾. Letztere stehen unter 45° zu den digonalen Achsen und lassen sich beim Harnstoff besonders leicht auffinden, da sie als Wachstums- und Spaltflächen häufig auftreten. Die Längsflächen des in Fig. 1 dargestellten

¹⁾ In der Kristallographie ist es üblich, stets die Richtungen der digonalen Achsen als Koordinatenachsen zu benutzen; bei Strukturbestimmungen wird man die Wahl des Koordinatenkreuzes so treffen wollen, daß in Richtung der a -Achse die kürzeste Periode der Basis liegt, weil dann der Elementarkörper die einfachste Gestalt erhält. In dem vorliegenden Fall wird sich zeigen, daß in Richtung der digonalen Achsen auch die kürzeste Periode in der Basis liegt, daß also das kristallographische Achsenkreuz auch das für die Strukturbestimmung einfachste ist.

Kristalles sind nach Groth ebenfalls solche Flächen, was durch eine Laue-Aufnahme senkrecht zu diesen Ebenen geprüft werden kann.

Fig. 2 der Tafel zeigt das hierbei erhaltene Diagramm. Die im Bilde sichtbaren Symmetrieebenen bewiesen aufs neue die Kristallklasse V_d und lassen auch erkennen, daß die Durchleuchtung entweder parallel zu einer digonalen Achse oder senkrecht zu einer Symmetrieebene stattgefunden hat. Röntgenographisch läßt sich diese Alternative nicht entscheiden, da die Röntgendurchleuchtung zu den vorhandenen Symmetrieelementen stets ein Symmetriezentrum hinzufügt; da aber — wie oben erwähnt — für die Gitterbestimmung im tetragonalen Gitter die Wahl der a -Achse dieselbe Alternative offen läßt, so ist durch die Aufnahme erwiesen, daß man sowohl das Plättchenlot selbst als auch die hiervon um 45° abweichende Richtung in der Basis als $[100]$ Richtung (a -Achse) ansehen darf (siehe auch P. Groth, l. c., S. 539). Wir wollen in Übereinstimmung mit Groth die um 45° vom Plättchenlot abweichende Richtung in der Basis als a -Achse wählen. Nunmehr läßt sich die Periode auf der a -Achse durch eine Drehaufnahme um diese Achse sehr einfach bestimmen. Die Fig. 3 der Tafel stellt das erhaltene Diagramme dar; Tabelle 2 enthält die Vermessung des Films und die nach den Gleichungen (1) und (2) berechnete Gitterperiode a .

Tabelle 2.

n	$2e_n$	$90 - \mu = \arctg e_n/r$	$\cos \mu_n$	$1/J$	$J = a$
1	1,61	$15^\circ 50'$	0,274	0,1782	5,61
2	3,73	$33^\circ 12'$	0,548	0,1770	5,65

Wieder kontrollieren und ergänzen sich die beiden Schichtlinienpaare wechselseitig.

Durch diese direkte Vermessung der c - und a -Achse ist somit die quadratische Form des Gitters zu

$$\frac{\lambda^2}{D^2} = 4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2) + 0,107_5 l^2$$

sicher und eindeutig bestimmt.

Als Kontrolle dieses Befundes kann angesehen werden, daß das röntgenographisch gefundene Achsenverhältnis $\left(\frac{c}{a} = 0,836\right)$ mit dem goniometrisch gemessenen $\left(\frac{c}{a} = 0,833\right)$ gut übereinstimmt, sowie

daß unter Berücksichtigung der gemessenen Dichte ($d = 1,335$) für die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln

$$n = 2,01$$

herauskommt.

II. Bestimmung der Translationsgruppe.

Im tetragonalen Gitter werden die in den folgenden Fig. 4 a bis d dargestellten vier Typen von Elementarkörpern unterschieden:

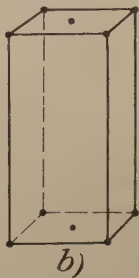
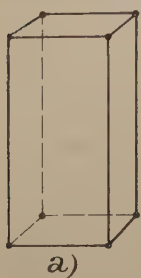


Fig. 4.

a) der Elementarkörper ist einfachprimitiv (Fig. 4 a),

b) der Elementarkörper ist doppeltprimitiv basiszentriert (Fig. 4 b).

Bei dieser Translationsgruppe empfiehlt es sich, das Achsenkreuz um 45° um die c -Achse zu drehen und als Achsen $[001]$, $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ zu wählen; der neugewählte Elementarkörper ist dann einfachprimitiv;

c) der Elementarkörper ist doppeltprimitiv raumzentriert (Fig. 4 c),

d) der vierfachprimitive Elementarkörper ist allseitig flächenzentriert (Fig. 4 d).

Hier kann man durch Drehen des Achsenkreuzes wie bei b) den Elementarkörper in einen doppeltprimitiven raumzentrierten verwandeln.

Die Tabelle 3 zeigt die für die verschiedenen Elementarkörper (Translationsgruppen) charakteristischen Verhältnisse der Identitätsperioden in den Richtungen $[100]$, $[110]$, $[101]$, $[111]$, $[001]$.

Tabelle 3.

	Elementarkörper	$J_{[100]}$	$J_{[110]}$	$J_{[101]}$	$J_{[111]}$	$J_{[001]}$
1	einfachprimitiv	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
2	basiszentriert	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
3	innenzentriert	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
4	allseitig flächenzentriert	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c

Da für jede dieser vier Translationsgruppen ein bestimmtes Verhältnis $J_{[101]}:J_{[110]}:J_{[111]}$ charakteristisch ist, dessen Bestimmung mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung leicht erfolgen kann, läßt sich die Translationsgruppe direkt experimentell feststellen, während hierzu bisher stets die mit mehr oder weniger Unsicherheit behaftete Statistik aller Auslöschungen des ganzen Debye-Scherrer-Diagramms nötig war.

Um in dem vorliegenden Fall diese Methode anzuwenden, wurde zunächst $J_{[110]}$ durch Drehen um die $[110]$ -Richtung bestimmt; dabei ergab sich, daß die Basis nicht zentriert ist. Der Elementarkörper kann also nur entweder einfachprimitiv oder raumzentriert sein. Diese Alternative läßt sich durch Vermessung von $J_{[111]}$ entscheiden, wobei sich zeigte, daß der Elementarkörper einfachprimitiv ist.

a) Die Bestimmung der Periode auf $[110]$ erfolgte durch Drehen um $[110]$. Fig. 4 der Tafel zeigt das erhaltene Diagramm, Tabelle 4 die Vermessung des Films und die Periode $J_{[110]}$.

Tabelle 4.

n	$2 e_n$	$90 - \mu_n$	$\cos \mu_n$	$J_{[110]}$
1	1,09	$11^0 08'$	0,1938	7,95
2	2,37	$22^0 35'$	0,3850	8,00
3	4,06	$35^0 30'$	0,581	7,97
4	6,94	$50^0 35'$	0,774	7,97

Das Verhältnis von $J_{[110]}$ zu a ist $1,41 = \sqrt{2}$, woraus folgt, daß die Basis nicht zentriert ist.

b) Zur Bestimmung der Periode auf $[111]$ wurde um $[111]$ gedreht (Tabelle 5).

Tabelle 5.

n	$2 e_n$	$90 - \mu_n$	$\cos \mu_n$	$J_{[111]}$
1	0,91	$9^0 05'$	158	9,75
2	1,85	$18^0 25'$	316	9,75

Das Verhältnis $J_{[111]}:J_{[100]}:J_{[110]} = \sqrt{2}a^2 + c^2 : a : a\sqrt{2}$ beweist, daß der Elementarkörper einfachprimitiv ist.

Der bisherige Befund, welcher durchweg auf direkt experimentell bestimmbaren Größen basiert, deren unabhängige Kontrolle in jedem Fall durchgeführt wurde, läßt sich also dahin zusammenfassen:

Harnstoff kristallisiert tetragonal skalenoedrisch mit den Achsen $c = 4,70$ und $a = 5,63$; $c:a = 0,836$. Der Elementarkörper ist einfachprimitiv und enthält zwei Molekeln $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

III. Überprüfung der gefundenen Struktur und Bestimmung der Raumgruppe.

Als eine Überprüfung des im Abschnitt I angegebenen Harnstoffgitters können bereits die beiden Drehaufnahmen um $[110]$ und $[111]$ gelten, da die Identitätsabstände auf diesen Richtungen bis auf je eine Alternative schon aus den Perioden a und c berechnet werden konnten. Weiter können die Übereinstimmungen mit dem goniometrisch gefundenen Achsenverhältnis sowie die Ganzzahligkeit von n als Kontrollen dienen. Die umfassendste Prüfung besteht aber offenbar in dem Nachweis, daß alle und nur die auftretenden Interferenzen auf allen überhaupt möglichen Drehaufnahmen aus dem angegebenen Gitter abgeleitet werden können. Der Umstand, daß von jeder Substanz nur eine Debye-Scherrer-Aufnahme, hingegen beliebig viele voneinander unabhängige Drehdiagramme gemacht werden können, gestattet diese Kontrolle bis zu jeder gewünschten Schärfe zu treiben.

Am übersichtlichsten gestaltet sich das Vorgehen, wenn man es unter Zuhilfenahme von schiefen Aufnahmen zur Raumgruppenbestimmung benutzt.

Aus der Fig. 1 der Tafel (Drehkristallaufnahme um die tetragonale Achse) erkennt man, daß die Schichtlinien auch hier ein wenig aufgespalten sind, da die tetragonale Achse nicht genau, sondern mit einer Abweichung von etwa 2° in die Drehachse eingestellt war. Die vier Flächen jedes Skalenoebers bilden daher mit der Drehachse nicht genau gleiche, sondern etwa um 2° voneinander verschiedene Winkel; ihre Reflexionen werden aus diesem Grunde nicht mehr in einem Punkt der entsprechenden Schichtlinie gesammelt, sondern in vier dicht nebeneinanderliegende Punkte aufgespalten. Dies sieht man in der Tat an allen Punkten der Schichtlinie sehr deutlich, so daß man ohne Laue-Diagramm einen Beweis für die Vierzähligkeit der gewählten Drehachse hat.

Um nun zu prüfen, ob alle Interferenzen dieses Bildes mit den aus der Struktur ableitbaren zusammenfallen, berechnen wir zunächst das theoretische Diagramm nach der Formel

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2) + 0,107_5 l^2.$$

Von diesen Werten dürfen sich nur diejenigen Punkte am Äquator vorfinden, die der Gleichung

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2)$$

genügen, d. h. von Gitterebenen $\langle h k 0 \rangle$ herrühren¹⁾.

In Tabelle 6 findet man die auf diese Weise berechneten Werte der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen den vermessenen gegenübergestellt; die gute Übereinstimmung führt zu einer sicheren Indizierung aller Reflexionspunkte der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen, da im Gegensatz zu den Debye-Scherrer-Diagrammen die Abstände aufeinanderfolgender Reflexionen sehr groß sind, so daß eine Verwechslung nicht zu befürchten ist.

Tabelle 6.

Indi- zierung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Inten- sität
100	0,01875	—	fehlt
110	0,0375	0,0380	st.
200	0,0750	0,0754	st.
210	0,0937	0,0934	sst.
220	0,1500	0,148 ₀	m.
300	0,169	—	fehlt
310	0,187 ₅	0,190	m.
320	0,244	0,258	s.
400	0,300	0,310	m.
410	0,319	—	fehlt
330	0,337	0,340	s.
420	0,375	0,372	m.
500	0,468	0,461	s.
430		—	—
510	0,488	0,490	s.
520	0,543	0,541	s.

Tabelle 7.

Indi- zierung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Inten- sität
001	0,0208	0,0219	(sst.)
011	0,0396	0,0386	sst.
111	0,0583	0,0589	st.
201	0,0958	0,0962	m.
211	0,1155	0,1164	m.
221	0,1708	0,1718	m.
301	0,1898	0,1910	schw.
311	0,2183	0,2164	schw.
321	0,2648	0,270	sschw.
401	0,3208	0,321	schw.
411	0,3398	0,342	sschw.
331	0,3583	0,361	schw.
421	0,3957	0,386	schw.
501	0,4889	0,490	schw.
431		—	—
511	0,509	0,500	sschw.
521	0,564	0,557	schw.

Um in gleicher Weise eine sichere Statistik der Ebenen $\langle h k l \rangle$, $\langle h k 2 \rangle$ usw. zu erhalten, genügt es nicht, die erste, zweite usw. Schichtlinie des Diagramms zu diskutieren, sondern man muß eine Serie „schiefer Aufnahmen“ machen, so zwar, daß für die Statistik aller Netzebenen $\langle h k l \rangle$ der Winkel β_l zwischen Strahl und Drehachse (tetragonale Achse) nach Gleichung

$$\beta_l = \arcsin \frac{\cos \mu_l}{2}$$

zu wählen ist.

¹⁾ Ein einziger überzähliger Interferenzpunkt ist als Widerlegung des angegebenen Gitters anzusehen, während das Fehlen von Interferenzen teils bei den schiefen Aufnahmen erklärt, teils durch den Strukturfaktor gedeutet wird.

Der Grund für dieses Vorgehen liegt darin, daß bei der aufrechten Aufnahme ($\beta = 90^\circ$), wie anderen Ortes bewiesen¹⁾, gerade die dichtestbelegten Ebenen trotz des Drehens nicht in reflexionsfähige Lage kommen, so daß es insbesondere unentschieden bleibt, ob und mit welchen Intensitäten die Ebene (001) in den verschiedenen Ordnungen reflektiert. Die Serie der schiefen Aufnahmen hingegen führt, wie gleichen Ortes gezeigt, zu einer sicher vollständigen Statistik.

Für den Fall des Harnstoffs können wir uns mit der Statistik der $\langle hk0 \rangle$ - und $\langle hkl \rangle$ -Ebenen begnügen, da schon aus dieser die Raumgruppe und die chemische Strukturformel eindeutig bestimmt werden kann. Wir haben also eine schiefe Aufnahme unter

$$\beta = \arcsin \frac{\cos \mu}{2} = 80^\circ 35'$$

gemacht.

Die Tabelle 7 gibt die Gegenüberstellung der aus der quadratischen Form theoretisch berechneten und der gemessenen Werte an; sie führt zu einer sicheren Indizierung der Reflexionspunkte der Ebenen $\langle hkl \rangle$. Als Ergebnis der in den Tabellen 6 und 7 aufgeführten Statistik können wir feststellen:

1. Die Reflexionen ungerader Ordnung des Deuteroprismas, also $\langle 100 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$, fehlen.

2. Es treten Reflexionen erster Ordnung auch von $(hk0)$ -Ebenen auf, für welche $h + k = 2i + 1$, d. h. eine ungerade Zahl ist; insbesondere tritt $\langle 210 \rangle$ sehr intensiv auf, auch $\langle 230 \rangle$ ist sicher festzustellen, $\langle 410 \rangle$ fehlt hingegen.

3. Die Basis des tetragonalen Gitters $\langle 001 \rangle$ reflektiert in erster Ordnung.

4. Alle Skalenoeder $\langle hkl \rangle$ reflektieren in erster Ordnung.

Für die weitergehende Untersuchung, insbesondere für die Bestimmung der Raumgruppe, lassen sich folgende Merkmale verwenden:

1. Für jede Raumgruppe ist eine bestimmte Gruppe von Auslöschungen²⁾ notwendig.

2. Die auftretenden Reflexionen zeigen eine charakteristische Intensitätsverteilung.

Demgemäß empfiehlt sich folgender Weg: Man nimmt zunächst in der oben geschilderten Weise die Indizierung sämtlicher Reflexionen vor (Übersicht über alle Auslöschungen).

¹⁾ M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. 10, 41, 1922.

²⁾ Dieses Merkmal ist besonders scharf, weil eine einzige im Diagramm festgestellte Reflexion, die mit 1. unverträglich ist, zur sicheren Widerlegung dieser Raumgruppe führt; durch zufällige Auslöschungen und eventuelle Unterexposition wird dieses Kriterium nicht berührt.

Die Tabelle 5, S. 128 ff. in der geometrischen Kristallographie des Diskontinuums von P. Niggli, gibt Aufschluß über die Zugehörigkeit der einzelnen Raumgruppen zu den Translationsgruppen; mit ihrer Hilfe können alle Raumgruppen sicher ausgeschlossen werden, welche mit der bereits festgestellten Translationsgruppe im Widerspruch sind. Hierdurch stehen nur mehr V_d^1 bis V_d^8 zur Diskussion.

In der Tabelle 12, S. 500 l. c. sind die notwendigen Auslöschungen und die zu erwartenden Intensitätsverteilungen für jede Raumgruppe zusammengestellt; damit lassen sich alle diejenigen sicher ausscheiden, welche an einer Stelle eine Auslöschung fordern, an der im Diagramm eine Reflexion festgestellt wurde.

Die Gruppen V_d^2 , V_d^4 , V_d^6 und V_d^8 stehen im Widerspruch mit dem Auftreten der Basis in der ersten Ordnung; die Gruppen V_d^5 und V_d^7 mit dem Auftreten von $\langle 120 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ in der ersten Ordnung; so daß nur mehr V_d^1 und V_d^3 übrigbleiben.

Da die Gruppe V_d^1 keine Auslöschungen fordert, ist, um sie auszuschneiden, das zweite Kriterium anzuwenden und zu zeigen, daß sich kein mit ihr verträglicher Strukturfaktor angeben läßt, der die gefundenen Intensitätsverhältnisse in den Diagrammen wiedergibt¹⁾.

¹⁾ Zur Diskussion von V_d^1 haben wir alle und nur die Möglichkeiten zu berücksichtigen, welche in der vierten Haupttabelle Niggli, l. c., S. 407 zusammengestellt sind (vgl. auch Niggli, l. c., S. 280).

Für die Lage der vier N-Atome ergibt sich folgende Alternative:

1. Die vier N-Atome sind strukturell gleichwertig, also in einer vierzähligen Lage:

- a) auf den zur tetragonalen Achse parallelen diagonalen Achsen
- b) " " " " " senkrechten " "
- c) " " hemimorphen Spiegelebenen.

2. Die vier N-Atome sind strukturell ungleichwertig, also in 2 zweizähligen oder 4 einzähligen oder 2 einzähligen und einer zweizähligen Lage.

Für die Lage der C- und O-Atome ergeben sich geometrisch folgende Möglichkeiten:

I. Die beiden C-Atome sind strukturell gleichwertig, desgleichen die beiden O-Atome. Die beiden Atomarten müssen daher in je einer zweizähligen Lage untergebracht werden:

- a) beide Atomarten auf $[001]^{00}$
- b) " " " " $[001]^{1/2\ 1/2}$
- c) eine Atomart auf $[001]^{00}$, die andere auf $[001]^{1/2\ 1/2}$.

II. Eine der beiden Atomarten besteht aus zwei strukturell ungleichwertigen Atomen, ist daher in 2 einzähligen Lagen unterzubringen, die andere besteht aus zwei strukturell gleichwertigen Atomen, ist daher in einer zweizähligen Lage zu lokalisieren.

III. Beide Atomarten bestehen aus je zwei strukturell ungleichwertigen Atomen, müssen also in je 2 einzählige Lagen gebracht werden.

Die Gruppe V_d^3 fordert die Auslöschung des Deuteroprismas in allen ungeraden Ordnungen, was, wie aus Tabelle 6 zu sehen, tatsächlich der Fall ist.

Da somit V_d^3 bezüglich der geforderten Auslöschungen mit den Diagrammen übereinstimmt und sich sämtliche anderen Gruppen als mit den Experimenten unvereinbar ausschließen lassen, kann man die Raumgruppe V_d^3 als gesichert ansehen¹⁾.

Wir diskutieren zuerst die Kombination Ia), Ib), Ic) ausführlich mit Hilfe des Strukturfaktors der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen und zeigen, daß die Diskussion aller anderen Kombinationsmöglichkeiten im wesentlichen wie diese verläuft, daher nur angedeutet wird.

Bei Ia) sind die Koordinaten der N-Atome $(0 \frac{1}{2} p)$, $(\frac{1}{2} 0 p)$, $(0 \frac{1}{2} \bar{p})$, $(\frac{1}{2} 0 \bar{p})$; daher die Amplitude $A_{\langle h k 0 \rangle}^N$ des vom N-Gitter der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen abgebeugten Strahles proportional

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^N \approx 2 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right),$$

somit

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^N = 0 \text{ für } h+k = 2i+1,$$

d. h. für die Ebenen $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 300 \rangle$, $\langle 230 \rangle$ usw.

Die beobachtete Intensitätsverteilung der letztgenannten Ebenen müßte also lediglich durch den vom C- und O-Gitter herrührenden Strukturfaktor gedeutet werden; es ist aber für Ia) und 1 b)

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^C \approx 2 \text{ und } A_{\langle h k 0 \rangle}^O \approx 2,$$

für Ic) ist

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^{C,O} \approx 2L_C - 2L_O = \text{konstant für } h+k = 2i+1,$$

wobei L_C bzw. L_O die Elektronenbelastung der C- bzw. O-Atome bezeichnet.

Die Intensität müßte also in allen Fällen den normalen Abfall von $\langle 100 \rangle$ auf $\langle 210 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$ und schließlich auf $\langle 320 \rangle$ zeigen; im Gegensatz dazu hat im Diagramm $\langle 100 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$ die Intensität Null, während $\langle 210 \rangle$ sehr stark und $\langle 320 \rangle$ auch noch merklich stark reflektiert.

Die Kombination von Ia), Ib) und Ic) würde somit im Widerspruch zu der beobachteten Intensitätsverteilung stehen, daher kann sie als widerlegt angesehen werden. Die unter II und III angeführten Möglichkeiten der C- und O-Lagen führen in Kombination mit den unter Ia) angegebenen Lagen der N-Atome nur zu der oben abgeleiteten Intensitätsverteilung der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen; stehen also auch mit den beobachteten Intensitäten im Widerspruch.

Bei Ib) ist die Lage der N-Atome bis auf einen Parameter bestimmt; es ist für keine der Kombinationsmöglichkeiten von Ib) mit I oder II oder III möglich, den freien Parameter der N-Atome so zu bestimmen, daß die beobachtete Intensitätsverteilung von $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 300 \rangle$, $\langle 320 \rangle$ auch nur qualitativ wiedergegeben wird.

Bei Ic) ist die Lage der N-Atome nur bis auf zwei Parameter bestimmt, in den Strukturfaktor der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen geht aber auch nur ein Parameter ein, so daß sich wieder beweisen läßt, daß durch keine Parameterwahl die beobachtete Intensitätsverteilung der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen wiedergegeben werden kann.

¹⁾ Es sei bemerkt, daß bei dieser Bestimmung nur röntgenographische Indizien verwendet und über die Eigensymmetrie der Molekel keinerlei Voraussetzungen gemacht wurden.

IV. Bestimmung der Eigensymmetrie der Molekel und der Atomlagen.

Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe V_d^3 zeigt Fig. 5.

Da sich zwei Molekeln im Elementarbereich befinden, sind die C- und O-Atome je in eine zweizählige, die N-Atome in eine vierzählige und die H-Atome in eine achtzählige Lage zu bringen, so daß die Intensitätsverteilung der Diagramme gut wiedergegeben wird¹⁾.

Man macht bei Strukturbestimmungen²⁾ die Annahme, daß chemisch identische Atome, die gemäß der chemischen Strukturformel in gleicher Weise mit anderen Atomen verbunden sind, an gleichwertigen (bezüglich der Symmetrieelemente) Stellen im Gitter liegen. Nimmt man zu dieser Annahme noch die chemisch sehr plausible hinzu, daß jede CO-Gruppe mit zwei NH₂-Gruppen fest verbunden ist, so folgt sofort mit Notwendigkeit, daß der Gesamtkomplex CO(NH₂)₂ die Gesamtsymmetrie C_{2v} hat und daher die Molekel eben und von der Form $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$ ist. Denn

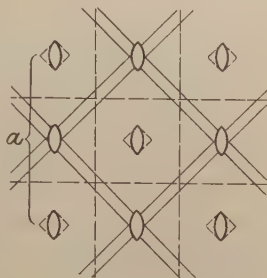


Fig. 5.

es enthält nach S. 8 der Elementarkörper zwei Molekeln und es gibt gemäß der Tabelle IV, S. 407, l. c. in V_d^3 nur zwei zweizählige Lagen, deren eine die Eigensymmetrie S_4 besitzt, während der anderen die Eigensymmetrie C_{2v} zukommt. Da es geometrisch unmöglich ist, aus den Atomen CO(NH₂)₂ eine Molekel von der Eigensymmetrie S_4 aufzubauen, folgt notwendig die Symmetrie C_{2v} . Es müssen dann die C- und O-Atome auf den zur vierzähligen Achse parallelen digonalen Achsen und die N-Atome in den hemimorphen Spiegelebenen liegen.

Wenn man sich aber das Ziel setzt, chemische Strukturformeln auf röntgenographischem Wege aufzusuchen, wird man sich von jeder irgendwie gearteten Annahme über die Lage und Bindungen der Atome freimachen wollen und zusehen, wieweit man mit der Ver-

¹⁾ Die Lage der H-Atome kann in diesem Falle nicht bestimmt werden, da sie einerseits in allgemeiner Punktlage sich befinden, andererseits die Intensitätsverteilung nicht merklich beeinflussen.

²⁾ Vgl. etwa B. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 774, 1922, Nr. 4; R. M. Bozorth, ebenda **44**, 1066, 1922, Nr. 5; R. W. G. Wyckoff, ebenda **44**, 1260, 1922, Nr. 6.

messung der Interferenzen und ihrer Diskussion allein kommen kann.

Zur Kennzeichnung dieser Möglichkeit soll nun im folgenden aus röntgenographischen und geometrisch-kristallographischen Merkmalen lediglich unter Verwendung der Bruttoformel die Struktur bestimmt werden. Hierzu seien zunächst folgende drei Punkte bewiesen:

1. Die zwei C-Atome müssen in einer zweizähligen Lage lokalisiert werden und es bilden die C-Atome ein Gitter, dessen Strukturfaktor proportional $\left[1 + \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{2} - 2pl\right)\right]$ ist; es sind daher alle Ebenen $\langle h k 0 \rangle$ für $h+k = 2i+1$ gelöscht.

Wären die C-Atome nicht in einer zweizähligen Lage, so folgte notwendig, daß jedes der beiden C-Atome in einer einzähligen Lage sich befindet; da es aber in V_d^8 keine einzähligen Punktlagen gibt, ist eine derartige Lokalisierung unmöglich.

Gemäß den Tabellen bei Niggli, l. c., bilden aber zweizählige Lagen in V_d^8 Gitter mit dem Strukturfaktor

$$\left[1 + \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{2} - 2pl\right)\right].$$

2. Für die O-Atome gilt dasselbe wie für die C-Atome; auch die Begründung ist identisch.

3. Da die Strukturfaktoren für die C- und O-Atome bereits festgestellt wurden, folgt, daß alle Ebenen $\langle h k 0 \rangle$, für welche $h+k = 2i+1$, nur vom N-Gitter herrühren können, da die C- und O-Gitter keinen Intensitätsbeitrag zu diesen Reflexionen liefern können. Wären die N-Atome in zweizähligen Lagen, so müßten auch für das Stickstoffgitter die Interferenzen $\langle h k 0 \rangle$ für $h+k = 2i+1$ fehlen; im Diagramm Fig. 1 (vgl. Tab. 6) sind aber $\langle 210 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ sicher festgestellt und somit ist die Annahme zweier zweizähliger Lagen für die N-Atome widerlegt. Da die Annahme von vier einzähligen Punktlagen mit V_d^8 unverträglich ist, müssen die N-Atome in eine vierzählige Lage gebracht werden.

Wir können es somit als röntgenographisch erwiesen betrachten, daß die C-, O- und N-Atome bezüglich der Symmetrieelemente von V_d^8 je in gleichwertigen Punkten lokalisiert werden müssen.

In der Raumgruppe V_d^8 gibt es aber zwei verschiedene vierzählige Punktlagen, so daß nunmehr noch zwei Alternativen vorliegen, deren Entscheidung erst die endgültige Lokalisierung der Atome gestattet.

a) Lokalisierung der N-Atome. Oben ist bewiesen worden, daß die N-Atome in vierzähligen Lagen sich befinden; gemäß der Haupttabelle IV (l. c. S. 404 ff.) ist die Alternative zwischen der Lage auf den Symmetrieebenen und auf den digonalen Schraubenachsen offen. Zwischen beiden Möglichkeiten kann scharf entschieden werden, denn die Lage der N-Atome auf den digonalen Schraubenachsen hätte zur Folge, daß das Stickstoffgitter in den Punkten $\langle hk0 \rangle$ für $h + k = 2i + 1$ keine Reflexionen erzeugen kann; $\langle 210 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ sind aber sicher nachgewiesen, wodurch die Annahme der N-Atome auf den digonalen Schraubenachsen widerlegt ist (daß diese Reflexionen nicht von C- oder O-Gitter herrühren können, ist bereits oben gezeigt worden). Die N-Atome müssen also auf den Spiegelebenen lokalisiert werden.

Um nun auch noch die Lage der N-Atome in den Spiegelebenen quantitativ zu präzisieren, berücksichtigen wir die Intensitätsverhältnisse der sicher nur vom N-Gitter herrührenden Reflexionen $\langle 210 \rangle$, $\langle 230 \rangle$ und $\langle 410 \rangle$. Es fällt die überaus starke Intensität von $\langle 210 \rangle$ und das Fehlen von $\langle 410 \rangle$ auf; dies kann so gedeutet werden, daß die $\langle 210 \rangle$ -Ebenen von N-Atomen besonders dicht belegt sind, woraus sich ein Parameter der N-Atome bestimmen läßt.

Fig. 6 zeigt die Projektion des Elementarkörpers in die Basis des tetragonalen Gitters. Für die Reflexionen der ditetragonalen Prismen $\langle hk0 \rangle$ (Äquator des Diagramms 1) genügt die Betrachtung dieser Projektion.

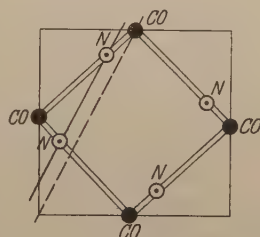


Fig. 6.

Die Projektionen der vier N-Atome sind in den durch Doppelstriche angedeuteten Spiegelebenen so zu legen, daß

- a) das starke Auftreten von $\langle 210 \rangle$ und
- b) das Fehlen von $\langle 410 \rangle$

erklärt wird. Beides ist dann der Fall, wenn der Abstand der N-Punkte von den CO-Punkten so gewählt wird, daß die durch NN gehende Gerade parallel der (210) -Richtung wird. Man erhält so für die Distanz zwischen den Projektionen von N und CO den Wert 0,99 Ångström. Eine Kontrolle für diese Festlegung des N-Gitters gewinnt man, wenn man ins Auge faßt, wie das letztere mit dem bereits festgelegten CO-Gitter interferieren muß. Durch die N-Atome wird der Abstand zweier CO-Punkte geviertelt, woraus man eine Schwächung der Reflexion (400) und eine Verstärkung von (440) zu erwarten haben wird. Tatsächlich treten beide Wirkungen auf.

b) Lokalisierung der C- und O-Atome. Hier steht zunächst die Alternative zwischen den Lagen auf der vierzähligen Achse und denen auf den digonalen Achsen zur Diskussion. Die Lage auf den tetragonalen Achsen scheint nicht nur deshalb unwahrscheinlich, weil dann die C- und O-Atome keinerlei Zusammenhang mit dem N-Gitter hätten, sondern es blieben auch die festgestellten nahen Abstände zwischen zwei N-Atomen unverständlich; desgleichen könnte die gute Spaltbarkeit nach $\langle 110 \rangle$ und die Ausbildung von $\langle 110 \rangle$ als Wachstumsfläche nicht verständlich werden.

Lokalisiert man hingegen die C- und O-Atome in den digonalen Achsen, so verschwinden diese Schwierigkeiten und es wird sowohl der kristallographische Habitus als auch die chemische Konstitution verständlich.

Auch röntgenographisch läßt sich diese Alternative prüfen. Da die Projektionen der N-Atome auf die Basis des tetragonalen Gitters bekannt sind, so läßt sich die von den N-Atomen herrührende Intensitätsverteilung auf dem Äquator des Diagramms, der ditetragonalen Prismen $\langle h k 0 \rangle$, berechnen und von dem gefundenen Diagramm subtrahieren. Die übrigbleibende Intensitätsverteilung muß durch Interferenz des CO-Gitters allein gedeutet werden. Insbesondere weisen die Intensitäten von $\langle 400 \rangle$ (schwach), und $\langle 440 \rangle$ (stark) darauf hin, daß die C- und O-Atome auf den digonalen Achsen sitzen.

Die relativen Entfernungen der C-, O- und N-Atome in Richtung der tetragonalen Achse können erst nach der Photometrierung bestimmt werden.

B. Die Struktur von Zinntetrajodid.

In der chemischen Kristallographie von P. Groth¹⁾ finden sich über Zinntetrajodid folgende Angaben: SnJ_4 kristallisiert in regulären Oktaedern, welche der kubisch-dyakisdodekaedrischen Kristallklasse (T_h) angehören.

Infolge der hohen Symmetrie gestaltete sich hier die Gitterbestimmung besonders einfach. Die Identitätsperiode auf $[100]$ (Würfelkante) wurde durch ein Drehdiagramm um $[100]$ bestimmt, dessen Auswertung in Tabelle 8 wiedergegeben ist.

Tabelle 8.

n	$2e$	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[100]} = a$
1	1,50	$14^\circ 45'$	0,255	6,04

¹⁾ I. Teil, S. 231. Leipzig 1906.

Die quadratische Form ist somit durch

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,650 (h^2 + k^2 + l^2)$$

gegeben; die Anzahl der Molekeln im Elementarkörper ist

$$n = \frac{220.4,696}{1,649.626,4} = 1,00.$$

Im Elementarbereich sind also ein Sn- und vier J-Atome unterzubringen; durch den Wert 1 für n liegt auch bereits fest, daß der Elementarkörper einfachprimitiv sein muß. Es sind somit nur diejenigen mit dem einfachprimitiven Elementarkörper verträglichen Raumgruppen möglich, welche eine einzählige Punktlage besitzen. Gemäß der ersten Haupttabelle (Niggli, l. c.) sind dies T^1 , T_h^1 , T_d^1 , O^1 , O_h^1 .

Zur Bestimmung der Symmetrie der Atomlagen wurde zunächst eine Laue-Aufnahme parallel zu $[110]$ gemacht; die im Diagramm sichtbaren Spiegelebenen parallel $[100]$ und $[110]$, sowie die digonale Achse parallel $[110]$ beweisen, daß für die Atomlagen T^1 und T_h^1 ausscheiden und nur mehr T_d^1 , O^1 und O_h^1 zur Diskussion stehen¹⁾. Es sind nun folgende Möglichkeiten vorhanden:

I. Die vier Jodatome befinden sich in vierzähliger Punktlage, sind also strukturell gleichwertig; dann folgt:

a) die Raumgruppe von SnJ_4 ist T^1 oder T_d^1 (denn es gibt nur in T^1 und T_d^1 eine ein- und eine vierzählige Lage); $[111]$ ist polare Achse;

b) das Gitter ist homöopolar; die Molekel bleibt räumlich beisammen;

c) die Sn-Atome bilden ein einfaches kubisches Gitter und liegen in den Schnittpunkten der trigonalen und digonalen Achsenscharen (Fig. 7). Die Jodatome bilden mindestens annähernd ein flächenzentriertes Gitter von der Größe des Elementarkörpers. Jedes Zinnatom ist im Tetraederverband von vier Jodatomten umgeben; die Molekelsymmetrie ist T oder T_d .

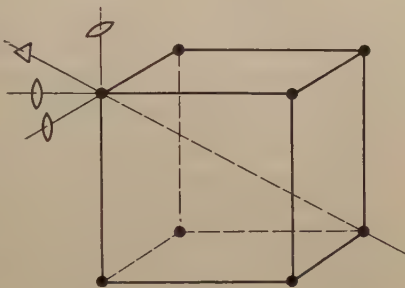


Fig. 7.

¹⁾ Die Symmetrie der Atomlagen kann höher als die Kristallsymmetrie sein, da in letztere noch die Eigensymmetrie der Atome eingehen kann.

II. Die vier Jodatome befinden sich in zwei zweizähligen Lagen. Dieser Fall scheidet aus, da es keine Raumgruppe gibt, in welcher er realisiert werden kann.

III. Die vier Jodatome nehmen eine dreizählige und eine einzählige Lage ein; sind also strukturell ungleichwertig. Dann befinden sich drei der Jodatome in den drei Würfelkantenmitten und das vierte entweder in der Raummitte oder in der Ecke des Elementarkörpers. Hierdurch ist eine dreizählige und eine einzählige Lage besetzt; die Zinnatome nehmen die andere einzählige Lage (Ecke oder Raummitte) ein. Das Gitter ist dann ein heteropolares Ionengitter, da eine eindeutige Zuordnung der Jodatome zu einem bestimmten Zinnatom geometrisch nicht möglich ist; die Raumgruppe ist T_h^1 , O^1 oder O_h^1 .

Bevor wir zur Diskussion dieser beiden Möglichkeiten übergehen, wollen wir noch den Befund, aus dem sie sich ergeben haben ($n=1$), experimentell überprüfen.

Analog wie beim Harnstoff wurden also die wichtigsten anderen Identitätsperioden, nämlich $J_{[110]}$ und $J_{[111]}$ durch Drehaufnahmen um $[110]$ und $[111]$ gemessen. Das Ergebnis dieser Vermessung ist in Tabelle 9 und 10 zusammengestellt und bestätigt den Befund des einfachprimitiven Elementarkörpers von der Kantenlänge 6,04 Å.

Tabelle 9.

n	2φ	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[110]}$ gemessen	$J_{[110]}$ gerechnet aus a] 2
1	1,04	$10^\circ 22'$	0,1805	8,53	
2	2,21	$21^\circ 10'$	0,362	8,52	8,54

Tabelle 10.

n	2φ	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[111]}$ gemessen	$J_{[111]}$ gerechnet aus a] 3
1	0,85	$8^\circ 28'$	0,1475	10,42	
2	1,74	$17^\circ 00'$	0,293	10,50	10,45

Eine Entscheidung der bestehenden Alternative (homöopolares oder heteropolares Gitter) kann entweder durch eine sichere Bestimmung der Kristallklasse auf makroskopischem Wege oder durch genaue Vermessung der Intensitäten in den Röntgendiagrammen herbeigeführt werden.

Über die aus den Wachstumsformen geschlossene Kristallklasse sind zwei Angaben vorhanden: in der chemischen Kristallographie von P. Groth, l. c. S. 231, ist eine unveröffentlichte Beobachtung von

P. Groth und eine mit ihr übereinstimmende Angabe von Retgers mitgeteilt, nach welcher die Klasse T_h vorliegt. Nimmt man dies als gesichert an, so würde für SnJ_4 notwendig die unter III. diskutierte Struktur folgen. Es wäre aber möglich, daß das den beiden zitierten Angaben zugrunde liegende Beobachtungsmaterial (spurenweises Auftreten des Dyakisidodekaeders) zu einer sicheren Feststellung von T_h nicht ausreicht, und wir möchten daher die andere Alternative (I.) — nämlich die Klasse T_d — zur Diskussion stellen. Diese scheint dem chemisch-physikalischen Verhalten der Substanz gut zu entsprechen, da die Unlöslichkeit von SnJ_4 in Wasser, der niedrige Schmelzpunkt (142°) und Siedepunkt (295°), auf ein homöopolares Gitter deuten und auch der Habitus und die Spaltbarkeit nach (111) bei dieser Atomanordnung leichter verständlich wird. Demgemäß scheint uns das homöopolare Molekelgitter mit der Tetraedersymmetrie der SnJ_4 -Molekel den Vorzug zu verdienen.

Aus den Röntgendiagrammen konnten wir auch zu keiner einwandfreien Entscheidung gelangen, denn die Jodatome bilden in beiden Fällen dasselbe flächenzentrierte Gitter, ein Unterschied ist nur durch die verschiedene relative Lage des Sn-Gitters zum Jodgitter gegeben und kann sich röntgenographisch nur in der Interferenz der beiden Gitter bemerkbar machen. Da uns ein genaues Studium der Intensitäten ohne Photometer nicht möglich war, konnten wir die Diagramme zu einer Entscheidung nicht heranziehen¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ohne Zuhilfenahme chemischer oder kristallographischer Indizien gezeigt, daß es für Harnstoff nur eine Raumgruppe und darin nur eine Atomanordnung gibt, welche mit den Röntgenogrammen verträglich ist.

2. Harnstoff kristallisiert tetragonal skalenoedrisch (V_d^2); $a = 5,63$, $c = 4,70$; die Harnstoffmolekel bleibt räumlich zusammen, abgesehen von den H-Atomen ist sie eben und hat die Eigensymmetrie C_{2v} ; der Abstand zweier N-Atome in der Molekel ist annähernd 2 \AA ; der Abstand

¹⁾ Da SnJ_4 (wie auch eine Reihe anderer Jodverbindungen) sehr geringes Reflexionsvermögen besitzt und nur sehr schwache Interferenzen liefert, konnten auf den Diagrammen nur die stärksten Punkte mit Sicherheit vermessen werden. Es erscheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß sehr schwache Reflexionen sich der Beobachtung entzogen haben. In diesem Falle könnte die Würfelkante doppelt so groß sein, als oben angegeben ist. Da wir auf keinem Diagramm eine mit der obigen Struktur im Widerspruch stehende Interferenz finden konnten, haben wir für a den Wert 6,04 angegeben.

der Zentren zweier benachbarter Harnstoffmolekeln ist größer als $3,98 \text{ \AA}$ und kleiner als $4,62 \text{ \AA}$.

3. Zinntetrajodid kristallisiert kubisch; $a = 6,04 \text{ \AA}$; die SnJ_4 -Molekel bleibt räumlich zusammen; die Jodatome umgeben das Zinnatom im Tetraederverband.

Anmerkung bei der Korrektur. In den beiden Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie von K. Becker und W. Jancke¹⁾ wurden zur ersten Orientierung eine Anzahl organischer Verbindungen röntgenographisch vermessen und die gefundenen Daten mitgeteilt. Die Unsicherheit der Debye-Scherrer-Methode ist bei dieser Gelegenheit angedeutet worden; die in der vorliegenden Arbeit erfolgte Richtigstellung des Harnstoffgitters bildet einen Beleg hierfür. Auch die aus den Vermessungen der Druckdiagramme gezogenen quantitativen Schlüsse können nur als Annäherungen angesehen werden.

In der eben erschienenen, nicht aus unserem Institut stammenden, Arbeit von K. Becker und H. Rose²⁾ wird angegeben, daß die Drehkristallmethode verwendet worden ist. Es fehlt aber alles experimentell gefundene Zahlenmaterial. Die Angaben über das Gitter von Triphenylmethan sind — worüber die Herren H. Mark und K. Weissenberg demnächst genauer berichten werden — falsch, auch die anderen erscheinen als zweifelhaft.

Diese Feststellung ist notwendig, um nicht etwa die im Institut ausgearbeitete Drehkristallmethode unberechtigtterweise in Mißkredit zu bringen. Bezüglich der historischen Entwicklung der Methodik wird auf die in dieser Arbeit gegebene Darstellung hingewiesen.

R. O. Herzog.

¹⁾ ZS. f. phys. Chem. **99**, 242, 267, 1921.

²⁾ ZS. f. Phys. **14**, 369, 1923.

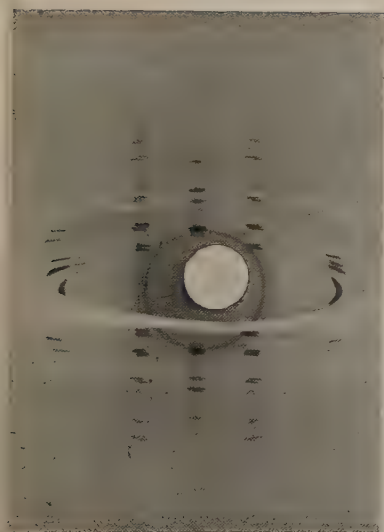


Fig. 1. Drehdiagramm um die tetragonale Achse.

Fig. 2. Laue-Diagramm in Richtung der diagonalen Achse.

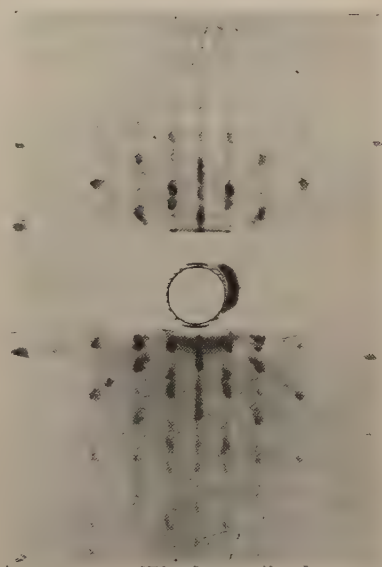


Fig. 3. Drehdiagramm um die digonale Achse (*a*-Achse).

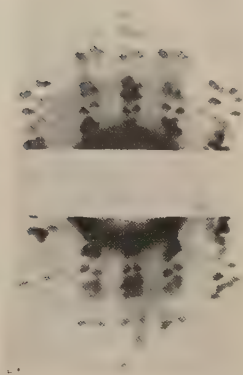


Fig. 4. Drehdiagramm um die $[110]$ Richtung.

Über die Temperaturabhängigkeit der am ZnSCu-Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der Dielektrizitätskonstanten.

Von **J. Herweg** in Halle a. S.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1923.)

Vor einiger Zeit haben Gudden und Pohl¹⁾ gefunden, daß sich die Dielektrizitätskonstante des ZnSCu-Phosphors bei Bestrahlung mit erregendem Licht sehr stark vergrößert. Aus diesen Beobachtungen zogen die Autoren den Schluß, daß es sich bei diesem Effekt um ein Verschieblichwerden von Elektronen handeln muß, und zwar kann es sich, wie auch aus den folgenden Arbeiten von Gudden und Pohl hervorgeht, nur um Elektronen in den Zentren handeln.

Nach den Anschauungen von Lenard ist ja der Vorgang des Nachleuchtens so zu erklären, daß von den Cu-Atomen durch die Wirkung des erregenden Lichtes Elektronen abgespalten, also freigemacht werden. Diese gelangen in den Bereich der Schwefelatome und werden von ihnen mehr oder minder lange Zeit festgehalten. Bei der Rückkehr zu den Cu-Atomen werden die Wellenlängen der Phosphoreszenzbanden ausgestrahlt. Ich hatte mich auch schon bald nach den Entdeckungen von Gudden und Pohl mit dieser Erscheinung beschäftigt und wollte vor allem die Frage lösen: Ist die Beweglichkeit der Elektronen nur vergrößert auf ihrem Wege zu den Schwefelatomen und bei der Rückkehr, oder ist ihre Bindung am Schwefelatom so schwach, daß auch dadurch eine merkliche Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante veranlaßt werden könnte?

Ich glaubte die Frage in folgender Weise beantworten zu können:

Nach Lenard tritt bei sehr tiefen Temperaturen wohl eine Aufspeicherung der erregenden Lichtenergie auf, aber kein Nachleuchten, d. h. es werden Elektronen von den Cu-Atomen abgespalten und an den Schwefelatomen gebunden, aber sie kehren nicht zurück, da die Wärmebewegung zu gering ist.

Würde man also den Phosphor bei sehr tiefen Temperaturen bestrahlen und nach der Bestrahlung eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten finden, so ließe sich aus der Vergrößerung ein

¹⁾ P. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920.

Schluß ziehen auf die Stärke der Bindung am Schwefelatom. Leider hat sich gezeigt, daß dieses Ziel nicht zu erreichen ist.

Einmal leuchtet selbst bei Temperaturen von -170° der ZnSCu-Phosphor noch merklich nach, ein Beweis, daß Elektronen zurückkehren, und ferner wird bei diesen Temperaturen der Effekt außerordentlich klein, so daß man sichere Schlüsse nicht daraus ziehen kann.

Da nun aber die gewonnenen Resultate doch allerhand Interessantes bieten und zum Teil die Beobachtungen einer Dissertation, über die Gudden und Pohl¹⁾ vor einiger Zeit im Auszug berichteten, bestätigen und ergänzen, so will ich sie hier kurz veröffentlichen.

Versuchsanordnung.

Zur Messung der Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten diene die Versuchsanordnung, welche ich seinerzeit zur Prüfung der Dipoltheorie von Debye entwickelt hatte²⁾. Sie bestand aus zwei Schwingungskreisen mit Glühkathodenröhren. In dem einen Kreise befand sich der Kondensator mit dem ZnSCu-Phosphor, in dem anderen, neben dem Hauptkondensator, ein sehr kleiner, linear veränderlicher Ausgleichskondensator, mit dessen Hilfe die durch Belichtung etwa auftretende, im Telefon hörbare Tonänderung kompensiert werden konnte. Als Vergleichston diene der Ton einer selbsttätigen Stimmgabel. Die Anzahl Skalenteile, um die dieser Kondensator bis zur Kompensation verdreht wurde, gab ein Maß für die Größe des Dielektrizitätskonstanteneffekts.

Der Kondensator, welcher zur Aufnahme des ZnSCu-Phosphors diene, war ähnlich wie bei Gudden und Pohl kammförmig ausgebildet. Die vernickelten Metallkämme wurden, um den Kondensator bei tiefen und hohen Temperaturen verwenden zu können, unter Zwischenschaltung einer Glimmerplatte zur Isolation, auf eine gebrannte Platte aus weißem Ton aufgeschraubt. Sie bildeten eine Fläche von $3,1 \times 3,1$ cm. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen befand sich der Kondensator in einem weiten Reagenzglas, das in flüssige Luft oder eine Kältemischung eingetaucht wurde; für hohe Temperaturen war er direkt in einem kleinen, stehenden elektrischen Ofen eingebaut und dieser durch Glimmerscheiben geschlossen.

Bei allen Messungen war durch Chlorcalcium für Trockenheit gesorgt. Die Belichtung geschah durch eine 400 Kerzen Halbwattlampe mit Kondensor unter Zwischenschaltung von zwei Wassertrögen.

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, Ann. d. Phys. 68, 154, 1922.

²⁾ J. Herweg, ZS. f. Phys. 3, 41—44, 1920.

Versuchsergebnisse.

Um bei den Versuchen auch einen Aufschluß zu gewinnen über die zeitliche Änderung der Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, wurde stets die ganze Kurve aufgenommen, welche den Zusammenhang gibt zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Zeit in der Weise, daß nach Einschalten der Beleuchtung in Abständen von je 20 sec eine Beobachtung gemacht wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Vergrößerung der D. K. in Skalenteilen des Ausgleichskonden- sators	Zeit in Sek.	Temperatur	Vergrößerung der D. K. in Skalenteilen des Ausgleichskonden- sators	Zeit in Sek.	Temperatur
3,7	20	$\left. \begin{array}{l} -170^0 \\ = 103^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$	305	20	$\left. \begin{array}{l} 98^0 \\ = 371^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$
5,6	40		308	40	
5,8	60		316	60	
101	20		318	80	
117	40		320	100	
126	60		322	120	
130	80		285	20	$\left. \begin{array}{l} 150^0 \\ = 423^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$
132	100		296	40	
133	120	$\left. \begin{array}{l} -62^0 \\ = 211^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$	298	60	
134	140		298	80	
137	160		297	100	
136	180		298	120	$\left. \begin{array}{l} 195^0 \\ = 468^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$
136	200		228	20	
170	20		228	40	
180	40		226	60	
185	60		228	80	
188	80	$\left. \begin{array}{l} 18^0 \\ = 291^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$	54	10	$\left. \begin{array}{l} 260^0 \\ = 533^0 \text{ abs.} \end{array} \right\}$
191	100		54	20	
193	120		54	40	
194	140		54	40	

Die zugehörigen Kurven zeigt Fig. 1.

Aus der Tabelle und den Kurven ist folgendes zu entnehmen:

1. Der Dielektrizitätskonstanten-Effekt zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Trägt man die Maximalwerte als Ordinaten, die absoluten Temperaturen als Abszissen in ein System ein, so erhält man die Kurve der Fig. 2.

Der Dielektrizitätskonstanten-Effekt nimmt also von tiefen Temperaturen zu bis zu einem Maximum, das hier etwa bei 400^0 abs. liegt, um danach schnell abzufallen.

Der Abfall tritt ein bei den Temperaturen, bei denen der Zustand des Dauerleuchtens in den oberen Momentanzustand übergeht ¹⁾.

Hier verlieren also die Zentren, denen das Dauerleuchten zugeschrieben wird und die zweifellos auch die Träger des Dielektrizitätskonstanten-Effektes sind, ihre Wirksamkeit und damit muß auch dieser verschwinden.

Die Abnahme des Effektes nach tiefen Temperaturen erklären Gudden und Pohl in der oben zitierten Annalenarbeit durch die

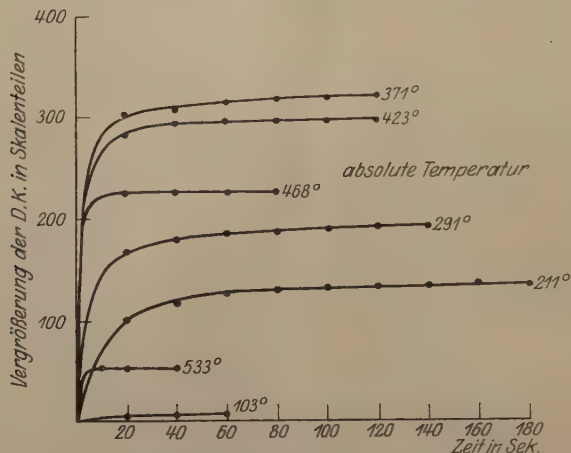


Fig. 1.

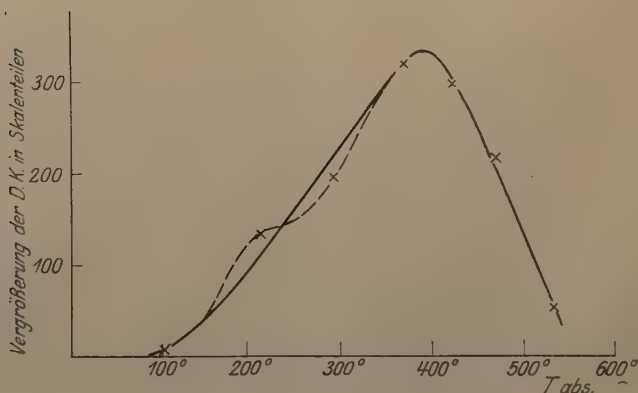


Fig. 2.

„Annahme einer mit sinkender Temperatur abnehmenden Verschieblichkeit der Elektronen im Innern der Zentren.“

¹⁾ Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. 15, 633, 1904.

Ich glaube, daß bei tieferen Temperaturen auch die längere Bindung der Elektronen am Schwefelatom zur Erklärung mit herangezogen werden muß, doch genügen die vorliegenden Messungen nicht, um diese Frage zu entscheiden.

Die Lage der Kurvenpunkte bei 211° abs. und 291° abs. läßt die Vermutung zu, daß zwischen ihnen ein Wendepunkt der Kurve liegt (gestrichelt angedeutet).

Wenn weitere genauere Messungen diese Vermutung bestätigen, so dürfte dieser Wendepunkt zu erklären sein durch Beobachtungen

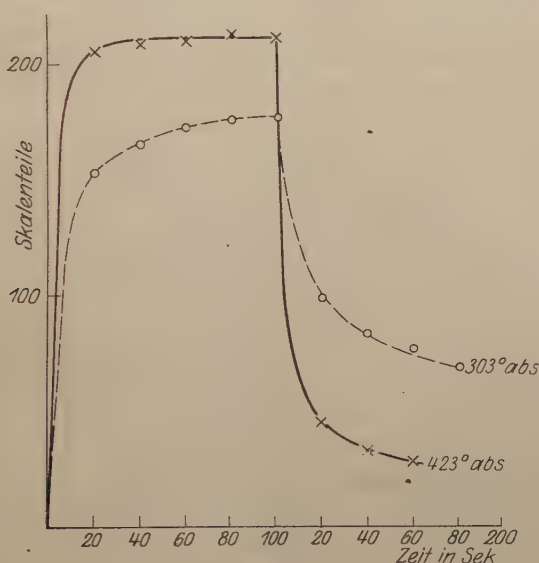


Fig. 3.

von Tomaschek¹⁾, der für die $\text{ZnCu}\alpha$ -Bande ein Minimum des Nachleuchtens bei 233° abs. annimmt.

2. Je höher die Temperatur des ZnCu -Phosphors, um so schneller wird der Endzustand der Dielektrizitätskonstanten-Vergrößerung erreicht und um so schneller nimmt die Dielektrizitätskonstante nach Ausschalten der Beleuchtung wieder ab.

Aus den Kurven der Fig. 1 sieht man, daß der Endzustand bei 211° abs. nach etwa 100 sec erreicht ist, bei 468° abs. aber bereits nach 20 sec. Der Übersichtlichkeit wegen habe ich Anstieg und Abfall der Dielektrizitätskonstante bei den Temperaturen 303° und 423° abs. gesondert aufgenommen, nach Verlauf von 100 sec wurde die Beleuchtung ausgeschaltet. Die Resultate zeigt Tabelle 2 und Fig. 3.

¹⁾ Tomaschek, Ebenda 65, 203, 1921.

Tabelle 2.

Vergrößerung der D. K. in Skalenteilen des Ausgleichskonden- sators	Zeit in Sek.	Temperatur	Vergrößerung der D. K. in Skalenteilen des Ausgleichskonden- sators	Zeit in Sek.	Temperatur
154	20		207	20	
167	40		210	40	
174	60		212	60	
178	80		216	80	
179	100	30°	214	100	150°
Beleuchtung ausgeschaltet			Beleuchtung ausgeschaltet		
100	120	303° abs.	45	120	423° abs.
85	140		34	140	
79	160		30	160	
70	180				

Während bei 423° abs. Anstieg und Abfall fast momentan erfolgt, verläuft die Kurve bei 303° abs. viel flacher.

Der steilere Anstieg und Abfall der Dielektrizitätskonstante bei höheren Temperaturen geht ganz Hand in Hand mit dem schnelleren An- und Abklingen des Nachleuchtens, wie es von Lenard und seinen Schülern beobachtet wurde. Es ist zu deuten durch das Ausfallen der Zentren großer Dauer bei höheren Temperaturen.

Weitere Schlüsse aus den Beobachtungen zu ziehen, erscheint mir auf Grund des vorliegenden Materials noch verfrüht, jedenfalls aber zeigen die Untersuchungen, ebenso wie die Arbeiten von Gudden und Pohl, wie eng der Zusammenhang ist zwischen den Erscheinungen des Nachleuchtens und der Änderung der Dielektrizitätskonstante.

Halle a. S., Phys. Institut der Universität, März 1923.

Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die durch Belichtung vergrößerte Dielektrizitätskonstante des ZnSCu -Phosphors.

Von J. Herweg in Halle a. d. S.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1923.)

Die Vergrößerung der D. K. des ZnSCu -Phosphors bei Belichtung mit kurzwelligem Licht wird nach Gudden und Pohl¹⁾ erklärt durch ein Verschieblichwerden von Elektronen, und zwar handelt es sich zweifellos um Elektronen, die von den Cu-Atomen durch das Licht abgespalten werden und zu den Schwefelatomen wandern, wo sie einige Zeit festgehalten werden.

Bei der Rückkehr zum Cu-Atom tritt dann nach den bekannten Anschauungen das Leuchten des Phosphors auf.

Auf dem Wege vom Cu-Atom zum Schwefelatom und zurück besitzen sie naturgemäß eine größere Beweglichkeit wie im gebundenen Zustande.

Es liegt nun die Frage nahe: „Können diese beweglichen Elektronen durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden und wie äußert sich das gegebenenfalls in der Größe der D. K.?“ Diese Frage gab den Anstoß zu der folgenden Untersuchung, die ich vorläufig veröffentlichen will, da sich die weiteren Messungen durch äußere Umstände vielleicht etwas verzögern werden.

Versuchsanordnung. Ich benutzte im wesentlichen dieselbe Anordnung wie bei der vorstehenden Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der am ZnSCu -Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der D. K.

Nur der zur Aufnahme des Phosphors dienende kammförmige Kondensator war etwas anders konstruiert mit Rücksicht darauf, daß gleichzeitig während der Messung der D. K. ein elektrisches Feld auf den Phosphor wirken sollte. Die Ausführung zeigt Fig. 1.

A und B sind die Kämme, welche den eigentlichen Kondensator bilden; sie sind mit dem Schwingungskreis verbunden. C ist die Zuleitung zum Zwischenkamm, an den die Spannung gelegt wird. Der

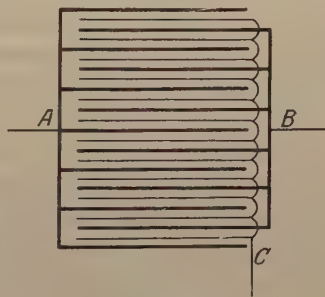


Fig. 1.

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 1, 365, 1920.

Abstand zwischen den Streifen der Kämme betrug 0,5 mm. Der Schwingungskreis war geerdet. Der Kondensator war in einen Metallkasten mit Fenster eingebaut, in dem sich Chlorcalcium befand. Die Änderung der D. K. wurde, wie in der vorstehenden Arbeit, durch Einstellung des kleinen Ausgleichskondensators auf Schwebungsfreiheit gemessen und in Skalenteilen dieses Kondensators angegeben.

Die anzulegende Spannung wurde entweder mit Hochspannungsbatterie oder mit Wechselstrommaschine und Transformator erzeugt und mit Hilfe eines Voltmeters oder Braunschen Elektrometers gemessen.

Die Belichtung geschah durch eine Quarzquecksilberlampe mit Kondensor, bei einer Reihe von Messungen wurde ein Kupfersulfat-Ammoniakfilter zwischengeschaltet.

Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden zunächst in der Weise ausgeführt, daß der Phosphor belichtet und so lange gewartet wurde, bis die Vergrößerung der D. K. ihren Endwert erreicht hatte.

Nun wurde, während die Belichtung fort dauerte, das elektrische Feld angelegt.

Stets zeigte sich bei genügend starken Feldern sofort eine Verkleinerung der D. K., die bei den stärksten anwendbaren Feldern der Größenordnung nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der vorhergegangenen Vergrößerung betrug.

War die angelegte Spannung eine Gleichspannung, so verschwand aber nach kurzer Zeit, etwa 30 sec, der Verkleinerungseffekt und der alte Wert der D. K. stellte sich wieder her. Wurde jetzt die Spannung fortgenommen, so zeigte sich wieder eine Verkleinerung der D. K. wie beim Anlegen des Feldes.

Diese merkwürdige Polarisationserscheinung möchte ich so deuten, daß unter dem Einfluß des elektrischen Feldes die von den Cu-Atomen vom Licht weiterhin abgespaltenen Elektronen in den Zentren vorwiegend in einer Richtung wandern und dann an den Schwefelatomen für einige Zeit gebunden werden. Diese Elektronen erzeugen ein inneres Gegenfeld, das bis zur Stärke des äußeren Feldes anwächst.

Von diesem Augenblick an verlaufen die Vorgänge so, als wenn überhaupt kein Feld vorhanden wäre.

Auf die Ursache der Kapazitätsverkleinerung komme ich später zurück.

Die Polarisationserscheinung ließ eine exakte Messung nicht zu, da infolge ihres Auftretens der Effekt so schnell abfiel, daß selbst bei schnellster Einstellung die erhaltenen Werte sicher viel zu klein waren.

Es wurden daher Versuche mit Wechselspannung (50 Perioden) angestellt und diese führten zu einem guten Erfolg.

Die Polarisationserscheinung war nicht mehr zu bemerken, beim Anlegen der Spannung trat die Kapazitätsverkleinerung ein und blieb vollkommen konstant. Vor allem interessierte zunächst die Abhängigkeit der Verkleinerung der D. K. von der Feldstärke.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1 und Fig. 2, Kurve A. Die Zahlen sind Mittelwerte.

Die Zahlen und die Kurve A zeigen deutlich, daß der Zusammenhang zwischen dem Verkleinerungseffekt und der Feldstärke ein linearer ist.

Besonders auffallend ist aber dabei, daß die Gerade nicht dem Koordinatennullpunkt zustrebt, sondern einem endlichen Wert der Feldstärke.

Es ist also eine bestimmte Mindestfeldstärke, in unserem Falle etwa 1300 Volt/cm, nötig, um den Effekt hervorzurufen. Nicht berücksichtigt ist bei diesen Messungen das elektrische Feld, welches durch die für die D. K.-Messung benutzten Schwingungen (rund 10^6 Schwingungen/sec) hervorgerufen wird. Es betrug 300 Volt/cm. Eine Berücksichtigung ist erst dann möglich, wenn die Abhängigkeit des Effekts von der Periodenzahl des Wechselfeldes untersucht ist. Diese Erscheinung legt es natürlich nahe, die Quantentheorie zur Erklärung heranzuziehen (vielleicht spielt hier irgendwie die Ablösungsarbeit des Elektrons vom Schwefelatom hinein), doch scheint es mir nötig, vorher noch weitere Untersuchungen anzustellen, insbesondere auch über die Abhängigkeit des Effekts von der Frequenz des Wechselfeldes.

Inzwischen hat Herr Ferdinand Schmidt¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er das Nachleuchten der Phosphore, insbesondere auch der ZnSCu-Phosphore, in elektrischen Feldern untersucht.

Er findet unter anderem, daß der Phosphor, nachdem er voll erregt und dann etwa 1 min abgeklungen ist, durch ein starkes elektrisches Feld zum Aufleuchten gebracht wird, und daß die Intensität des Nachleuchtens für stärkere Felder linear mit der Feldstärke ansteigt.

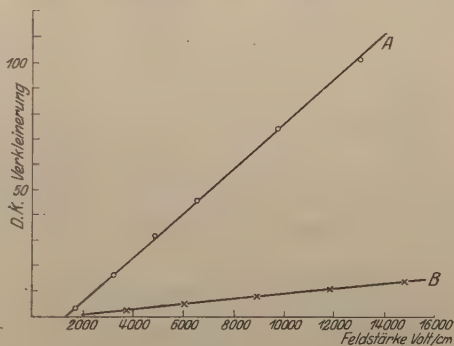


Fig. 2.

¹⁾ F. Schmidt, Ann. d. Phys. 70, 161—198, 1923.

Auch eine untere Grenze der Feldstärke wird nachgewiesen, doch läßt sich diese nicht zahlenmäßig festlegen, da die Kurven, die Herr Schmidt bekommt, bei kleinen Feldstärken umbiegen. Um den Zusammenhang zwischen dem Aufleuchten des Phosphors und der Verkleinerung der D. K. sicherzustellen, habe ich noch Versuche analog wie Herr Schmidt angestellt, d. h. ich habe den Phosphor voll erregt, eine gewisse Zeit abklingen lassen und dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes die Verkleinerung der D. K. gemessen.

Tabelle 1.

Feldstärke (Volt eff/cm)	Verkleinerung in Skalenteilen des Ausgleichs- kondensators
1 625	2,5
3 250	16,25
4 875	32,25
6 500	46
9 750	75
13 000	104

Tabelle 2.

Feldstärke (Volt/cm)	Verkleinerung der D. K. in Skalen- teilen des Ausgleichs- kondensators
3 800	3
6 000	4,7
8 900	8,3
11 800	11,2
14 800	14,2

Während Herr Schmidt bereits 1 min nach Ausschalten des erregenden Lichtes beobachtete, führte ich meine Messungen 2 min nach Aufhören der Erregung aus, da erst nach dieser Zeit die D. K. so weit konstant geworden war, daß sich Messungen ermöglichen ließen.

Die Zahlen der Tabelle 2 sind also in der Weise gewonnen, daß zunächst der Phosphor mit der Quarzquecksilberlampe so weit erregt wurde, bis die D. K. ihren vergrößerten konstanten Wert angenommen hatte; dann wurde die Belichtung ausgeschaltet und 2 min später unter Anlegung eines konstanten elektrischen Feldes die auftretende D. K.-Verkleinerung gemessen. Die früher beschriebene Polarisationserscheinung trat nicht ein, da jetzt, während das Feld vorhanden, keine Elektronen durch erregendes Licht abgespalten wurden.

Die Abhängigkeit der D. K.-Verkleinerung von der Feldstärke zeigt Tabelle 2 und Kurve *B* der Fig. 2.

Die Abhängigkeit ist auch hier eine lineare, und die Kurve führt zu einem unteren Grenzwert der Feldstärke von derselben Größenordnung, wie die früheren Messungen. Aus dem Vergleich mit den Resultaten von Schmidt muß man den Schluß ziehen, daß zwischen dem Aufleuchten und der Verkleinerung der D. K. ein inniger Zusammenhang besteht.

Dieser ist auch ohne weiteres verständlich. Das Aufleuchten wird dadurch hervorgerufen, daß Elektronen in größerer Zahl zu den

Cu-Atomen zurückkehren und dort auf Bohrschen Bahnen gebunden werden. Die Zahl der leicht beweglichen Elektronen wird dadurch verkleinert, was notwendig verbunden ist mit einer Verkleinerung der D. K. Nicht geklärt scheint mir vorläufig die Frage, wie durch das elektrische Feld eine beschleunigte Rückkehr von Elektronen zu den Cu-Atomen bewirkt wird und weshalb dazu eine bestimmte untere Grenze der Feldstärke erforderlich ist.

Herr Schmidt sucht die Erscheinung des Aufleuchtens durch die Annahme von Dipolen zu erklären, die von dem angelegten Feld gedreht werden, mit anderen Atomen in Nahewirkung treten und dadurch die Elektronen zur Rückkehr zum Cu-Atom veranlassen. Es scheint mir schwierig, diese Erklärung in Einklang zu bringen mit dem Auftreten der Minimalfeldstärke.

Ich hoffe in absehbarer Zeit weiteres Material zur Klärung dieser Frage beibringen zu können.

Zusammenfassung.

1. Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes wird die D. K. eines erregten ZnSCu -Phosphors verkleinert.
2. Ist das Feld konstant, so tritt eine Polarisierung auf, durch Verwendung eines Wechselfeldes von 50 Perioden läßt sich die Erscheinung vermeiden.
3. Die D. K.-Verkleinerung wächst linear mit der angelegten Feldstärke.
4. Es ist eine endliche Minimalfeldstärke notwendig, um den Effekt hervorzurufen.
5. Bei abklingendem Phosphor lassen sich diese Messungen auch mit konstantem Feld durchführen, da die Polarisierung hier nicht auftritt.
6. Die Polarisationserscheinung wird erklärt und ein Vergleich gezogen zwischen den Messungen von F. Schmidt über das Aufleuchten der Phosphore unter Einwirkung eines elektrischen Feldes und den vorliegenden.

Halle a. d. S., Physikalisches Institut der Universität, März 1923.

Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper.

Von Theodor Sexl in Wien.

[Teilweise Bemerkungen zu der Arbeit von L. Schiller¹⁾.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

Bekanntlich ist Herr Bär²⁾ der Ansicht, daß ultramikroskopische Partikelchen eine wesentlich kleinere Dichte besitzen als das kompakte Ausgangsmaterial, aus dem sie hergestellt werden und daß durch diese kleinere Dichte das Auftreten von Subelektronen bei Ladungsmessungen an solchen Körperchen bedingt sei. Demgegenüber hatte Herr Ehrenhaft³⁾ auf die außerordentliche Unwahrscheinlichkeit des Vorkommens von Pt-Teilchen der Dichte 0,2 hingewiesen und betont, daß, trotzdem Herr Bär diese abnormen Dichten durch fetzenförmige Gestalt der Partikelchen zu deuten versucht, diese angeblichen Dichten mit einem Widerstandsgesetze errechnet wären, dem als wesentlichste Voraussetzung die Kugelgestalt der Partikelchen zugrunde liegt. Außerdem hatte er den fundamentalen Einwand erhoben, daß das Bärsche Problem der Dichtebestimmung submikroskopischer Körperchen nicht eindeutig sei, da drei Gleichungen mit vier Unbekannten zu lösen wären. Da nun Herr Schiller, l. c., wohl dem ersten dieser angeführten Einwände Ehrenhafts beipflichtet und demgemäß die Subelektronen der Bärschen Arbeiten durch die Annahme nichtkugelliger Teilchen zu erklären sucht, dem zweiten (drei Gleichungen mit vier Unbekannten) aber nicht folgen zu können glaubt, möge dieser etwas näher präzisiert werden, wobei auf eine gleichzeitig in den Wiener Akademie-Berichten erscheinende Arbeit⁴⁾ verwiesen sei.

Das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz:

$$\frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g = 6 \pi \mu a v \left(1 + A \frac{l}{a} \right)^{-1}$$

(a Radius, σ Dichte des Teilchens, μ Koeffizient der inneren Reibung, v Fallgeschwindigkeit im Erdschwerefeld, A Cunninghamscher Koeffizient, l mittlere freie Weglänge des benutzten Gases) kann, wenn $\alpha = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} a^2$ und $\beta = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} A a$ gesetzt wird, in der Form

¹⁾ L. Schiller, ZS. f. Phys. **14**, 6, 1923.

²⁾ R. Bär, Ann. d. Phys. **59**, 307, 1919; **67**, 157, 1922.

³⁾ F. Ehrenhaft, Die Naturwissenschaften **10**, 980, 1922.

⁴⁾ Vgl. Anzeiger der Wiener Akademie vom 8. März 1923.

$v = \alpha + \beta l$ geschrieben werden¹⁾. Es fordert also in der v, l -Ebene eine lineare Beziehung zwischen v und l . Da es nun gelingt, die Fallzeiten einer und derselben Partikel bei verschiedenen Gasdrucken zu messen²⁾, ist damit die einzelne Gerade der Geradenschar $v = \alpha(a^2) + \beta(a) \cdot l$ durch die experimentell bestimmbaren Größen $\alpha = \frac{v_1 l_2 - v_2 l_1}{l_2 - l_1}$

und $\beta = \frac{v_2 - v_1}{l_2 - l_1}$ festgelegt. Wären alle Voraussetzungen³⁾ restlos

erfüllt, so müßte $\frac{\beta^2}{\alpha} = \frac{2}{9} \frac{g}{\mu} \sigma A^2$ für ein und dasselbe Material eine Konstante sein. Ist dies jedoch nicht der Fall, so wäre es zunächst ganz unbestimmt, welche der zugrunde gelegten Voraussetzungen nicht aufrecht erhalten werden kann. Betrachtet man aber wesentliche Abweichungen von der Kugelgestalt als ausgeschlossen⁴⁾ und somit überhaupt die Anwendbarkeit eines Widerstandsgesetzes der Stokes-Cunninghamschen Form als gesichert, so ist die Frage die, ob die Dichte, das Fallgesetz oder beide oder auch nur der numerische Wert des Koeffizienten A unrichtig ist. Mathematisch drückt sich diese Unbestimmtheit folgendermaßen aus: Da

$$\alpha = \frac{v_1 l_2 - v_2 l_1}{l_2 - l_1} = \frac{2}{9} \frac{g}{\mu} \sigma a^2 \quad (\text{I})$$

und

$$\beta = \frac{v_2 - v_1}{l_2 - l_1} = \frac{2}{9} \frac{g}{\mu} \sigma a A \quad (\text{II})$$

gilt, so hat man zwei Gleichungen (I, II) mit drei Unbekannten (σ, A, a), aus denen man entweder nach Fixierung von A die Dichte und den Radius oder nach Fixierung von σ den Radius und die Konstante A berechnen kann. Dabei ist man von jeder Annahme über die Ladung der Teilchen unabhängig. Herr Bär⁵⁾ schlägt in seinen Abhandlungen den ersten Weg ein. Da

$$\frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g = e \mathfrak{E}^*, \quad (\text{III})$$

wo \mathfrak{E}^* die Schwebespannung und e die Ladung des Teilchens bedeutet, so erweitert sich das vorliegende Problem tatsächlich zu

¹⁾ R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921.

²⁾ Zuerst von E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **47**, 244, 1915 angegeben.

³⁾ a) Kugelgestalt der Partikelchen; b) Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes mit einem konstanten A ; c) Dichte der Partikelchen gleich der des kompakten Ausgangsmaterials.

⁴⁾ Vgl. die folgenden Ausführungen.

⁵⁾ R. Bär, l. c.

einer Bestimmung von vier Unbekannten (σ , A , a , e) aus drei Gleichungen (I, II, III).

Daß dabei der Cunningshamsche Koeffizient A wirklich als Unbekannte in die Rechnungen einzuführen ist, geht aus folgendem hervor: Erstens wird in der erwähnten in den Wiener Akademie-Berichten erscheinenden Arbeit begründet, daß die Korrekursionsformel Cunningshams richtig

$$W = 6\pi\mu a \left\{ 1 + 1,58 \frac{l}{a} \right\}^{-1}$$

lautet. Es liefern daher sowohl sämtliche experimentelle A -Bestimmungen¹⁾ als auch das von Knudsen-Weber²⁾ experimentell ermittelte und das von Millikan³⁾ auf Grund der Voraussetzung der Elektronenladung konstruierte Widerstandsgesetz einen kleineren A -Wert als den theoretischen. Zweitens wird ebenfalls l. c. gezeigt, daß die von Herrn Bär⁴⁾ als Argument für die Gültigkeit des Stokes-Cunningshamschen Widerstandsgesetzes angeführten Lenardschen Untersuchungen⁵⁾ eine Bestätigung dieses Gesetzes nicht darstellen. Drittens aber ist es gerade das experimentelle Ergebnis der richtig gedeuteten Bär'schen Arbeiten, daß Herr Bär die vom Stokes-Cunningshamschen Widerstandsgesetze geforderte Linearität zwischen der mittleren freien Weglänge des benutzten Gases und der Fallgeschwindigkeit der Partikel und die daraus folgende Konsequenz der Konstanz von β^2/α als nicht vorhanden nachweisen konnte und daß demgemäß ein Widerstandsgesetz probeweise in der Form

$$\frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g = 6\pi\mu a v \left\{ 1 + A \frac{l}{a} + A_1 \frac{l^2}{a^2} + \dots \right\}^{-1}$$

anzusetzen wäre. Das möge noch näher begründet werden. Herr Bär⁶⁾ hat bekanntlich, indem er eine und dieselbe Partikel bei verschiedenen Gasdrucken beobachtet, unter Zugrundelegung des Stokes-Cunningshamschen Widerstandsgesetzes mit einem bekannten Koeffizienten A aus der Beziehung $\frac{\alpha}{\beta} A = a$ den Radius der Partikel und

¹⁾ Die einzige Ausnahme findet sich bei J. Roux, Ann. chim. phys. (8) **29**, 69 ff., 1913: $A_g = 1,64$.

²⁾ M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

³⁾ R. A. Millikan, Phys. Rev. **15**, 544, 1920; Millikan bestimmt bekanntlich den Cunningshamschen Faktor A so, daß für alle Partikelchen die als elementar angenommene Ladung $4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten resultiert, ein Weg, der ersichtlicherweise nicht bei der Bestimmung eines Elementarquantums angewendet werden darf.

⁴⁾ R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 166, 1922.

⁵⁾ P. Lenard, ebenda **60**, 329, 1919 und **61**, 665, 1920.

⁶⁾ R. Bär, ebenda **59**, 393, 1919.

dann aus dem Widerstandsgesetze selbst die Dichte berechnet und gefunden, daß man so unter anderem für Pt-Teilchen eine Dichte erhält, die die des kompakten Ausgangsmaterials wesentlich unterschreite. Da er diese Dichten für die in Wirklichkeit zutreffenden hielt, glaubte er sich zu dem Ausspruche berechtigt, daß entweder diese Pt-Teilchen von schwammartiger Struktur oder fetzenförmiger Gestalt wären und daß daher absolute Ladungsmessungen nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode an diesem Teilchenmaterial prinzipiell unzulässig seien. Dieses Ergebnis beruht aber anscheinend nur auf einer unvollständigen Auswertung seiner Messungsprotokolle. Denn für das allein angegebene ausführliche Messungsprotokoll der Pt-Partikel Nr. 4 findet man folgendes (dabei wurden je zwei aufeinanderfolgende Punkte durch eine Gerade verbunden und dann entweder unter Voraussetzung von $\sigma_{\text{Pt}} = 21,4$ der Cunningshamsche Faktor A oder unter Voraussetzung von $A = 0,815$ die Dichte und beide Male der Radius berechnet):

Tabelle 1.

p_1 mm Hg	719	519	315	214	142	92	58
p_2 mm Hg	519	315	214	142	92	58	38
$\alpha \cdot 10^3$	4,32	4,46	4,22	3,72	3,725	3,11	0,53
$\beta \cdot 10^{-2}$	0,66	0,55	0,66	0,806	0,799	0,88	1,08
$\frac{\beta^2}{\alpha} \cdot 10^{-6}$	10,1	6,78	10,3	17,4	17,15	24,8	218
A	0,63	0,58	0,63	0,826	0,82	0,98	2,92
$a \cdot 10^5$	4,12	4,17	4,07	3,81	3,81	3,48	1,44
σ	12,7	8,54	12,9	21,9	21,6	31,2	275
$a \cdot 10^5$	5,33	6,61	5,23	3,76	3,80	2,98	0,40

Die Tabelle zeigt ein Wachsen der β - und ein Abnehmen der α -Werte, was geometrisch eine nach oben konkave Gestalt der Kurve bedeutet, die v als Funktion von l darstellt. Für $\sigma_{\text{Pt}} = 21,4$ ergibt sich demgemäß ein systematisches Wachsen der A -Werte, ein Ergebnis, welches auch das von Knudsen-Weber experimentell ermittelte Widerstandsgesetz lieferte und das in der oben angegebenen Verallgemeinerung des Stokes-Cunningshamschen Widerstandsgesetzes enthalten ist. Für $A = 0,815$ dagegen erhält man eine kontinuierlich größer werdende Dichte (8, 12, 21, 31, 275), womit sich die Angabe Herrn Bär¹⁾, daß die wirkliche Dichte dieses Pt-Teilchens Nr. 4 14 oder gar 7,6 sein solle, als unhaltbar erweist. Auch wird man bei einer Pt-Dichte von 31,2 wohl kaum von einer „schwammartigen Struktur“ des Teilchens sprechen wollen. Dieses

¹⁾ R. Bär, l. c., S. 397.

Resultat legt die Vermutung nahe, daß sich auch die starken Unterschreitungen der Dichte bei den anderen Pt-Teilchen zwanglos in gleicher Weise aufklären ließen. Es ist somit nicht nur bewiesen, daß A tatsächlich als Unbekannte in die Rechnungen einzugehen hat, sondern auch gleichzeitig die Zwecklosigkeit der Bär'schen Dichtebestimmungen dargetan.

Damit fällt aber auch der Ansatz Herrn Schillers¹⁾ $a_h^3 \sigma = a_v^3 \cdot 21,4$ zur Abschätzung der angenommenen Abweichung von der Kugelgestalt ($a_h = a_{\text{Bär}}$ Radius eines Kügelchens mit dem gleichen hydrodynamischen Widerstand, a_v Radius eines Kügelchens mit dem gleichen Gewicht wie das Teilchen). Da nach Gleichung (III) e proportional $a^3 \sigma$, gelangt so Herr Schiller unter Beibehaltung der normalen Pt-Dichte (21,4) wohl zu dem gleichen e -Wert wie Herr Bär und kann auch aus a_h/a_v das Achsenverhältnis der für abgeplattete Rotationsellipsoide gehaltenen Pt-Teilchen schätzen, doch kann leider sein Ergebnis deshalb nicht aufrecht erhalten werden, weil für σ der Mittelwert der von Bär in seiner späteren Arbeit²⁾ „experimentell ermittelten“ Dichten eingeführt wird und dieser nach den obigen Ausführungen nicht als einwandfrei angesehen werden kann.

Aber nicht nur von diesem Gesichtspunkte aus wäre ein Resultat, daß die bei den Ladungsmessungen verwendeten Pt-Partikelchen in Wirklichkeit Plättchen mit einem Achsenverhältnis von 1:10 sein sollten, anzuzweifeln. Erstens wären solche enorme Abweichungen von der Kugelgestalt im Ehrenhaftkondensator ohne weiteres zu erkennen, denn das Partikelchen würde im elektrischen Feld orientiert werden und überdies müßte es sich beim Falle durch Flimmern sofort als nicht einwandfrei bemerkbar machen³⁾. Dies ist z. B. bei Partikeln von Terpentinruß, bei Verbrennungsprodukten von Magnesium und auch bei Zerstäubungsprodukten des Zinks in sauerstoffreicher Luft usw. tatsächlich der Fall⁴⁾. Zweitens wäre der Befund der Mikrophotographien Konstantinowskys⁵⁾, die Platinteilchen abbilden, welche auf dieselbe Art hergestellt wurden wie die Bär'schen, und zwar solche derselben Größenordnung, gänzlich unerklärlich⁶⁾.

Mit dem Versuche, die Subelektronen an allen, nicht nur an Pt-Partikelchen, durch Abweichungen von der Kugelgestalt zu deuten,

¹⁾ L. Schiller, l. c. S. 11.

²⁾ E. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922.

³⁾ H. Siedentopf, Phys. ZS. **11**, 950, 1910.

⁴⁾ F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 54—57, 1918.

⁵⁾ D. K. Konstantinowsky, ebenda **49**, 893, 1916.

⁶⁾ Weitere Beweise für die Kugelgestalt z. B. bei F. Ehrenhaft, l. c., und D. K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **48**, 80, 1915.

sind außerdem einerseits die optisch-mikroskopischen Befunde Ehrenhafts¹⁾, andererseits ein neuerdings von M. A. Schirmann²⁾ angegebenes Verfahren unvereinbar, wieweil letzteres besonders dadurch bedeutungsvoll wird, daß es die allseitige Symmetrie submikroskopischer Körperchen, welche den gleichen Bedingungen unterliegen, die die Ladungsmessung nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode erfordert, beweisen kann. Übrigens wurden auch an Quecksilbertröpfchen, bei denen die Kugelgestalt wohl von niemandem angezweifelt wird³⁾, Unterschreitungen des hypothetischen Elementarquantums festgestellt⁴⁾. Wenn schließlich Herr Schiller angibt, daß man bei Anwendung der einfachen Stokesschen Formel zu wesentlich „plausibleren“ Werten der Ladung als mit dem Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetze gelangt, so scheint dies ein bloßes Rechenergebnis ohne jede physikalische Bedeutung zu sein, denn das Stokessche Gesetz liefert für Pt.-Teilchen, wie schon Meyer und Gerlach angaben⁵⁾, keine Konstanz des Radius bei variierendem Gasdrucke, was für die ersten 12 Teilchen aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Dabei ergeben sich Variationen des Radius von 8 bis 50 Proz.

Tabelle 2.

Pt-Part. Nr.	425	427	428	429	430	431	432	434	438	439	442	444
α_{P_1}	1,54	1,48	1,61	1,47	0,96	1,71	0,60	0,87	0,55	0,75	1,01	0,48
α_{P_2}	1,76	1,82	1,74	1,66	1,05	1,97	0,68	1,25	0,83	0,97	1,50	0,52

Nun hat kürzlich E. Regener⁶⁾ eine schon von Kaufmann⁷⁾ ausgesprochene Hypothese erneuert, nach der Gasschichten der Dicke von etwa 10^{-5} cm für die Unterschreitungen des hypothetischen Elementarquantums verantwortlich wären und sie in den „Naturwissenschaften“⁸⁾ auch einem breiteren Leserkreise dargelegt. Neuere, unabhängig von der Diskussion über die Elektronenfrage geführte Experimentaluntersuchungen liefern aber keine Anhaltspunkte für die

¹⁾ F. Ehrenhaft, l. c.

²⁾ M. A. Schirmann, Phys. ZS. **23**, 441, 1922.

³⁾ Es sei ausdrücklich betont, daß eine solche Annahme Herrn Schiller fern liegt, zumal er ja seine Betrachtungen auf feste Teilchen beschränkt (vgl. l. c., S. 6).

⁴⁾ Z. B. bei F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **123** [2a], 53, 1914; M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253, 1922.

⁵⁾ E. Meyer und W. Gerlach, Elster-Geitel-Festschr. S. 196.

⁶⁾ E. Regener, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1920, S. 632.

⁷⁾ W. Kaufmann, Phys. ZS. **11**, 951, 1910.

⁸⁾ E. Regener, Die Naturwissenschaften **11**, 17, 1923.

Existenz adsorbierter Gasschichten auch nur annähernd solcher Dicke. So ergaben Langmuirs¹⁾ manometrische Versuche bei Zimmertemperatur keine merkliche Adsorption von A, N, CH₄, CO an Glas, Glimmer und Platin, bei sehr tiefen Temperaturen eine adsorbierte Menge, die stets kleiner war als eine monomolekulare Schicht von der Dichte des flüssigen Zustandes; die Isothermen konvergierten für das absolute Vakuum gegen Null, bei wachsendem Druck gegen einen Sattwert. Diese experimentellen Daten stimmen vortrefflich zu theoretischen Vorstellungen F. Habers²⁾, der die Adsorption durch Absättigung von nach außen ragenden Restvalenzen des Kristalls erklärt. Auch an Kohle scheint nach B. Gustavers³⁾ sorgfältigen Untersuchungen kein Anhaltspunkt für größere Schichten als solche einer Molekellage gegeben zu sein. Zu solchen Werten für die Reichweite molekularer Attraktion führen auch eine Reihe theoretischer Untersuchungen [A. Eucken⁴⁾, A. Einstein⁵⁾]. Wie die übrigens durchweg wesentlich älteren Versuche über Gasadsorption an Glas, wobei, wie Herr Regener⁶⁾ bemerkt, „halbchemische Kräfte“ eine Rolle spielen dürften, auf etwa Metalle oder Quecksilber in Edelgasen anwendbar seien, scheint kaum einzusehen zu sein. Keinesfalls können dadurch Versuche wie etwa die Langmuirschen in Frage gestellt werden.

Wie noch zum Vergleiche angegeben sei, fand auch F. Paneth⁷⁾ für die Adsorption an Pulvern in Lösung nach der Methode radioaktiver Indikatoren eindeutig monomolekulare Schichten. Endlich führten Euler und Zimmerlunds⁸⁾ Versuche über die Sorption (Adsorption + Absorption) von Hg-Tropfen in HgCl zu demselben Ergebnis. Es scheint uns sonach in Übereinstimmung mit Herrn Schiller die Regenersche Annahme nur eine isolierte Hypothese ad hoc darzustellen.

¹⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.

²⁾ F. Haber, ZS. f. Elektrochem. **20**, 521, 1914; Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 50, 1914.

³⁾ B. Gustaver, Kolloidchem. Beihefte **15**, 185, 1922.

⁴⁾ A. Eucken, ZS. f. Elektrochem. **28**, 12, 1922.

⁵⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 165, 1911.

⁶⁾ E. Regener, Phys. ZS. **21**, 685, 1920 (aus der ausführlichen Diskussion Ehrenhaft-Regener von der 86. Naturforscherversammlung in Nauheim 1920, die man auch bezüglich der Frage des Einflusses adsorbierter Gasschichten vergleichen möge).

⁷⁾ F. Paneth, ZS. f. phys. Chem. **101**, 445 u. 480, 1922; ZS. f. Elektrochem. **28**, 118, 1922; ZS. f. angew. Chem. **35**, 549, 1922.

⁸⁾ H. v. Euler und G. Zimmerlund, Arkiv f. Kemi, Miner. och Geol. **8**, No. 14, 1921.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß weder der Schillersche Versuch, die „Subelektronen“ durch Abweichungen von der Kugelgestalt, noch der Bärsche, sie durch Dichteunterschreitungen, noch der Kaufmann-Regenersche, sie durch eine adsorbierte Gasschicht zu erklären, einer kritischen Prüfung standhält. Zur weiteren Klärung der Sachlage wäre die rein experimentelle Ermittlung eines Widerstandsgesetzes für die Bewegung kleiner Kugeln in Gasen, das jedoch unabhängig von jeglicher Anschauung über die Konstitution der Elektrizität gewonnen werden muß, noch erwünscht, wie es schon in der über diese Fragen stattgehabten Diskussion am Deutschen Physikertage in Jena 1921¹⁾ ausdrücklich ausgesprochen wurde.

Wien, III. Phys. Institut der Universität, 18. April 1923.

¹⁾ Vgl. Phys. ZS. **22**, 617, 1921.

Lichtelektrische Leitung und chemische Bindung.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

K. Fajans hat kürzlich ¹⁾ eine große Anzahl physikalisch-chemischer Beobachtungstatsachen durch einen einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen und verständlich zu machen gesucht. Er führt das besondere Verhalten gewisser anorganischer Verbindungen bezüglich Eigenfarbe, Gitterenergie, Flüchtigkeit, Löslichkeit und ähnliches auf Verzerrung der Elektronenhüllen der Anionen durch die Wirkung der Kationen im Gitter zurück.

Die Verbindungen, bei denen Fajans eine solche Verzerrung annimmt, sind nun im wesentlichen dieselben, die wir als Träger lichtelektrischer Leitung ²⁾ anerkannt haben. Wir konnten zeigen, daß lichtelektrische Leitung eine allgemeine Eigenschaft solcher Stoffe

ist, bei denen die Dispersionsgleichung $n^2 = 1 + \sum \frac{\vartheta'_h}{1 - \left(\frac{\tau_h}{\tau}\right)^2}$ ³⁾ auf einen großen Zähler ϑ'_h führt.

Wir haben ferner schon seit langem davon Gebrauch gemacht, daß sich lichtelektrische Leitung schon aus der chemischen Zusammensetzung mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen läßt. Man findet sie bei den meisten Sulfiden, Oxyden, weiter bei den Halogeniden vieler Schwermetalle, einigen Carbonaten und schließlich bei rein homöopolar aufgebauten Stoffen wie Diamant, Schwefel, rotem Selen, Jod und ähnlichem ⁴⁾.

Überraschend war zunächst die Erfahrung, daß die zur lichtelektrischen Leitung führende Lichtabsorption in vielen dieser Stoffe offenbar durch das Kation wesentlich bestimmt wird, während man nach der ursprünglichen Kosselschen Theorie der heteropolaren Gitter annehmen mußte, daß, von langen zu kürzeren Lichtwellenlängen fortschreitend, zunächst die Absorption nur durch das Anion bestimmt werde [vgl. die Diskussion bei der Leipziger Physikertagung ⁵⁾].

¹⁾ K. Fajans, Die Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.

²⁾ Über Begriffsbestimmung vgl. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 1923.

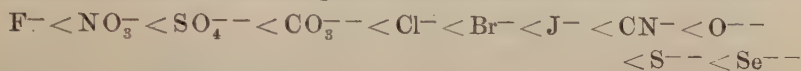
³⁾ Vgl. Drude, Lehrbuch der Optik, 3. Aufl., S. 373.

⁴⁾ Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Phys. Gesellschaft am 11. Februar 1922 in Braunschweig.

⁵⁾ Phys. ZS. **23**, 417, 1922.

Versuche, größere Kristalle der lichtelektrisch leitenden Stoffe synthetisch zu gewinnen, offenbarten uns weiterhin den ersichtlichen, wenn auch nicht eindeutigen Zusammenhang der optischen und elektrischen Sonderstellung mit Schwerlöslichkeit, Schwerschmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

Die Übereinstimmung zwischen den Fajansschen Ergebnissen und unseren lichtelektrischen Beobachtungen geht aber noch viel weiter. Man vergleiche beispielsweise die von Fajans (a. a. O., S. 168) angegebene Reihe wachsender Verzerrung der Elektronenhüllen der Anionen

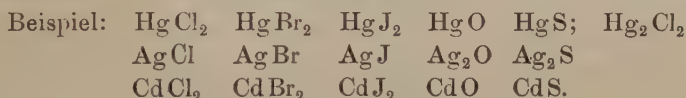


mit unseren Feststellungen:

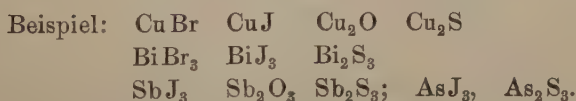
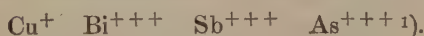
Wir haben noch kein lichtelektrisch leitendes Fluorid, Nitrat oder Sulfat gefunden, als einzige Carbonate kennen wir PbCO_3 und Ti_2CO_3 . Diese stark verzerrend wirkenden Pb^{++} - und Ti^{++} -Ionen ermöglichen auch in Verbindung mit allen in obiger Reihe weiter rechts stehenden Anionen (ohne CN^-) lichtelektrische Leitung.

Beispiel: PbCl_2 PbBr_2 PbJ_2 PbO PbS , TiCl_2 , TiBr_2 , TiJ_2 , Ti_2O , Ti_2S .

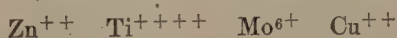
Bei den Chloriden werden weiterhin wirksam: Hg^{++} Hg^+ Cd^{++} Ag^+ .



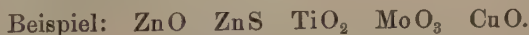
Bei den Bromiden oder spätestens Jodiden treten hinzu:



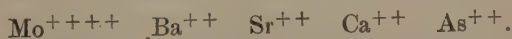
Unter den Oxyden (wenn nicht schon früher) verursachen



lichtelektrische Leitung.



Schließlich unter den Sulfiden kommen hinzu:



Selenide haben wir noch nicht prüfen können, vermuten aber bei der großen Mehrzahl lichtelektrische Leitung.

1) Bei Arsen liegt insofern eine Abweichung vor, als As_2O_3 nicht lichtelektrisch leitend ist; auf solche Umstellungen macht auch Fajans aufmerksam.

Als wirksame Anionen, die in der obigen Reihe fehlen, nennen wir CrO_4^{--} , MoO_4^{--} , WO_4^{--} , TiO_4^{--} , doch reicht unser Material noch nicht zu genauerer Einreihung aus.

Ein Teil dieser Befunde ist in der Tafel I übersichtlicher zusammengestellt, die allgemeine Gesetzmäßigkeit tritt deutlich hervor.

Tafel I.

Einige wasserfrei kristallisierte Verbindungen von Schwer- und Leichtmetallen.

	Anionen										
	F^-	NO_3^-	SO_4^{--}	CO_3^{--}	Cl^-	Br^-	J^-	O^{--}	S^{--}	Se^{--}	
Pb^{++}		—	—	+	+	+	+	+	+		Kationen ohne Edelgas- ähnlich- keit
Ti^+		—	—	+	+	+	+	+	+		
Hg^{++}					(+)		+	+	+		
Cd^{++}					+	+	+	+	+		
Ag^+		—	—		+	+	+	+	+		
Zn^{++}			—	—				+	+		
Cu^+						(+)	+	+	+		
Ba^{++}	—	—	—	—	—				+		Kationen mit Edelgas- ähnlich- keit
Sr^{++}	—	—	—	—	—				+		
Ca^{++}	—	—	—	—	—			(—)	+		
Mg^{++}	—							—			
K^+	—	—	—	—	—	—	—				
Na^+	—	—	—	—	—	—	—				

+ Vorhandensein
 — Fehlen
 () besonders unsicher.

lichtelektrischer Leitung

Die genaue Grenze zwischen Fehlen und Vorliegen lichtelektrischer Leitung mag sich noch im einen oder anderen Fall etwas verschieben. Die Schwierigkeit der Festlegung beruht darin, daß eindeutige Ergebnisse nur an reinen einheitlichen Kristallen von wenigstens einigen Kubikmillimeter Größe zu erhalten sind. Die Mehrzahl der in Frage kommenden Stoffe ist aber nur als mikrokristallines Pulver oder als Kristallfitter verfügbar.

Den weitgehenden Übereinstimmungen unserer lichtelektrischen Befunde mit den von Fajans behandelten stehen aber doch auch Abweichungen gegenüber, aus denen vielleicht gerade weitere Schlüsse gezogen werden können.

Beispielsweise scheint bei Cyaniden durchweg keine lichtelektrische Leitung vorzuliegen. Ferner ergibt sich kein einfacher Zu-

sammenhang mit der Farbe; Durchlässigkeit bis weit ins Ultraviolett, wie bei Sb_2O_3 , PbCO_3 , MoO_3 u. a., kann mit lichtelektrischer Leitung verknüpft sein, während diese bei farbigen Verbindungen, wie K_3FeCy_6 , $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, fehlt. Allerdings scheinen die zur Sättigung erforderlichen Feldstärken für ein und dasselbe Anion mit zunehmender Farbvertiefung abzunehmen, doch ist auch hier der Zähler der Dispersionsformel offenbar die wesentliche Größe.

Schließlich sind rein homöopolar aufgebaute Stoffe, wie C, S, Se, J, lichtelektrisch leitend, während in der Fajansschen Darstellung hier wieder eine Verfestigung der Elektronenhüllen infolge Zuordnung einzelner Elektronenbahnen zu mehreren Atomkernen anzunehmen ist. Wir neigen allerdings mehr zu der Ansicht, daß der Übergang von rein heteropolarer Bindung zu homöopolarer in einer wachsenden Phasenbeziehung der Elektronenumläufe in allen das Gitter bildenden Atomen besteht. Ein solcher phasengleicher Synchronismus der Elektronenumläufe ermöglicht nämlich nicht nur ein Verständnis der Elektronenleitung und ihrer starken Beeinträchtigung durch Strukturstörungen, sondern bedingt vielleicht auch die Größe des Zählers in der Dispersionsformel, ohne daß man eine besonders große Verschieblichkeit anzunehmen brauchte¹⁾. Auch die Seltenheit größerer Kristalle bei lichtelektrisch leitenden Stoffen mag auf eine durch die Phasenbeziehung bedingte besonders starke Empfindlichkeit gegen Störungen beim Wachstum zurückzuführen sein.

Zusammenfassend glauben wir daher, daß nicht nur unsere Untersuchungen der lichtelektrischen Leitung durch die Fajansschen Gesichtspunkte eine Förderung erfahren werden, sondern daß auch umgekehrt die Einbeziehung der elektrischen Beobachtungstatsachen zur Klärung der Gitterbindungsfragen wesentlich beitragen kann.

Für Beschaffung von Kristallmaterial danken wir den Herren Dr. Weil (Chemische Fabrik Dr. Th. Schuchardt, Görlitz) und Dr. Bachmann (Chemische Fabrik de Haën, Seelze).

Göttingen, I. Phys. Institut, April 1923.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Phys. Gesellschaft am 22. Juli 1922 in Clausthal.

Eine Phasenbeziehung der Elektronenumläufe durch einen ganzen Kristall hindurch ist erstmalig von Landé zur Erklärung des Diamantgitters angenommen worden (ZS. f. Phys. 4, 410, 1921).

Neue numerische Untersuchung der Röntgen- spektraltermen.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 25. April 1923.)

In einer früher in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung¹⁾ haben A. Sommerfeld und der Verf. gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten in den Termen der Röntgenspektren in besonders einfacher und übersichtlicher Weise beschrieben werden können, wenn man sich zur numerischen Darstellung der Termgrößen der relativistischen Termformel von Sommerfeld bedient. Inzwischen ist unsere Kenntnis der Termgrößen durch die neuen Messungen der *L*-Serie leichter Elemente von D. Coster²⁾ sehr erweitert worden, und es schien deshalb an der Zeit, die damaligen Ergebnisse auf Grund des neuen empirischen Materials nachzuprüfen. Sie wurden in vollem Umfang bestätigt und erweitert.

Coster hat seine Messungsergebnisse in einer Termtabelle³⁾ niedergelegt, die eine Verbesserung der Termtabelle von Sommerfeld in „Atombau und Spektrallinien“, 3. Aufl., darstellt, welche unseren damaligen Rechnungen zugrunde lag. Wir stützen uns im folgenden durchweg auf die Costersche Termtabelle, in der wir nur einige Terme von Pt und Au nach neuen Messungen der *L*-Absorptionskanten von Duane und Patterson⁴⁾ korrigiert haben. Wir messen auch wie dort alle Termgrößen ν in Vielfachen der Rydbergfrequenz *R*.

Unsere früheren Ergebnisse formulieren wir heute folgendermaßen: Wir schreiben Sommerfelds Formel in der Entwicklung nach Potenzen der Feinstrukturkonstanten $\alpha^2 = 5,315 \cdot 10^{-5}$:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{\nu'}{R} + \alpha^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^4 + \alpha^4 \left[\frac{1}{8} + \frac{3}{4} \frac{n'}{n} + \frac{3}{2} \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{n'}{n} \right)^3 \right] \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^6 + \dots \quad (1)$$

Hier bedeutet *n* die azimutale, *n'* die radiale Quantenzahl (vergleiche Tabelle 1), *Z* die Atomnummer, *d* eine von *Z* unabhängige Zahl, die

¹⁾ A. Sommerfeld und G. Wentzel, ZS. f. Phys. **7**, 86, 1921. Im folgenden als I zitiert.

²⁾ D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070 und **44**, 546, 1922.

³⁾ N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923, S. 350.

⁴⁾ W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. S. **8**, 85, 1922.

„Abschirmungszahl“, die für jeden Term einen individuellen, empirisch zu bestimmenden Wert hat. Das Hauptglied der Entwicklung ν'/R bezeichnen wir als „reduzierten Term“ [d. h. auf Relativität Null ($\alpha^2 = 0$) reduzierten Term]; auf seine Abhängigkeit von Z werden wir am Schluß zu sprechen kommen.

Tabelle 1.

$n =$	1	2	3	4
$n + n' = 1$	K	—	—	—
$n + n' = 2$	L_3	L_1	—	—
$n + n' = 3$	M_5	M_3	M_1	—
$n + n' = 4$	N_7	N_5	N_3	N_1
$n + n' = 5$	O_9	O_7	O_5	—
$m =$	1	2	3	4

Bekanntlich ordnen sich nun die Röntgenterme paarweise zu Dubletts¹⁾; und zwar sind zwei Arten von Dubletts zu unterscheiden, welche im Termschema miteinander abwechseln: die regulären oder relativistischen Dubletts und die irregulären oder Abschirmungsdubletts. Die in I aufgestellten Gesetze dieser Dubletts bezüglich ihrer Abhängigkeit von Z lauten wie folgt:

A. Zwei Terme eines relativistischen Dubletts (untere Klammern in Tabelle 1) haben gemeinsame reduzierte Terme ν'/R und gemeinsame Abschirmungszahlen d .

B. Zwei Terme eines Abschirmungsdubletts (obere Klammern in Tabelle 1) haben gemeinsame Quantenzahlen n, n' ; die Quadratwurzeln ihrer reduzierten Terme $\sqrt{\nu'/R}$ unterscheiden sich um konstante, d. h. von Z unabhängige Beträge, welche kleine ganze Vielfache von 0,58 sind²⁾.

Zu A: Die Termdifferenz eines relativistischen Dubletts kommt nach A und (1) auf die Form:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \gamma [(Z-d)^4 + a.(Z-d)^6 + \dots], \quad (2)$$

wo die Koeffizienten γ, a, \dots aus den Quantenzahlen der beiden betreffenden Terme zu berechnen sind (I, Tab. 2). Der Satz A wird geprüft, indem man die beobachteten Dublettdifferenzen für $\Delta\nu/R$

1) G. Wentzel, ZS. f. Phys. 6, 84, 1921.

2) Die Aussage dieses Nebensatzes geht über I hinaus. Vgl. Erg. d. exakten Naturwissenschaften 1, 314, 1922.

in (2) einsetzt, die Zahlen d durch Umkehrung der Reihe berechnet [vgl. I, (2)] und nachweist, daß sie von Z unabhängig werden. Tatsächlich sind die in I, Tabelle 3, zusammengestellten d -Werte weitgehend konstant. Die Rubriken $(M_3 M_4)$, $(N_3 N_4)$ und $(N_5 N_6)$ können

Tabelle 2¹⁾. Abschirmungszahlen d .

Z	$M_3 M_4$	$N_3 N_4$	$N_5 N_6$	Z	$M_3 M_4$	$N_3 N_4$	$N_5 N_6$
37	8,7	—	—	62	8,5	23	19,9
38	8,2	—	—	63	8,2	25	15,8
39	8,58	—	—	64	8,4	30	18,0
40	8,60	—	—	65	8,3	32	17,2
41	8,50	—	—	66	8,3	17	15,8
42	8,56	—	—	67	8,2	18	15,8
44	8,52	24	—	68	8,4	15	15,5
45	8,50	25	—	70	8,3	18	17,3
46	8,52	46	—	71	8,3	21	17,7
47	8,58	11	—	73	8,2	21	17,6
48	8,28	24	—	74	8,3	31	16,9
49	8,56	25	—	76	7,5	—	—
50	8,48	22	—	77	(8,3)	25	(15,3)
51	8,1	23	—	78	(7,5)	27	(17,3)
52	8,2	24	—	79	—	23	(18,7)
55	8,6	22	16,6	81	7,9	24	15,9
56	8,3	29	18,2	82	8,1	24	(12)
57	8,5	25	17,4	83	8,1	23	(18,6)
58	8,5	32	17,5	90	8,4	22	—
59	8,7	23	17,6	92	8,3	28	14,8
60	(8,0)	28	18,0	Mittel:	8,5 ²⁾	24,4	17,0

jetzt auf Grund der neuen Messungen von Coster (S. 46, Fußnote 2) ergänzt und berichtigt werden; die neuen Zahlen d sind in Tabelle 2 zusammengestellt; ihre Schwankungen um die Mittelwerte 8,5 bzw. 17,0 und 24,4 sind anscheinend unsystematisch³⁾. Man kennt demnach jetzt die Abschirmungszahlen d für die Niveaus L_1 , L_2 , M_1 bis M_4 , N_1 bis N_6 mit einiger Sicherheit; ihre Werte sind rund (vgl. auch I, Tabelle 3)

$$\left. \begin{array}{lll} 3,5 \text{ für } L_2, L_1, \\ 8,5 \text{ „ } M_4, M_3, & 13,2 \text{ für } M_2, M_1, \\ 17 \text{ „ } N_6, N_5, & 24 \text{ „ } N_4, N_3, & 34 \text{ für } N_2, N_1. \end{array} \right\} \quad (3)$$

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen sind durch Linienüberlagerung gefälscht und bei der Mittelbildung nicht in Betracht gezogen.

²⁾ In der Rubrik $M_3 M_4$ wurden die leichteren Elemente, bei denen die Schwankungen sehr gering sind, bei der Mittelbildung mit größerem Gewicht versehen.

³⁾ Die geringe Abnahme der d gegen große Z bei $M_3 M_4$ und $N_5 N_6$ rührt ebenso wie bei $L_1 L_2$ (I) offenbar von der Vernachlässigung der höheren Glieder (mit $\alpha^8, \alpha^{10} \dots$) in der Reihe (2) her. Bei den Termen L_2, M_4, N_6 (L_3, M_5, N_7) ist nämlich die Konvergenz der Reihe (1) bei großen Z nicht mehr stark genug, um jene Vernachlässigung zu rechtfertigen.

Zu B: Mittels der Zahlwerte (3) haben wir nach Gleichung (1) die reduzierten Terme ν'/R aus den gemessenen Termen ν/R berechnet; die Quadratwurzeln daraus sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wir haben uns dabei auf die Terme mit ungeradem Index: L_1, M_3, M_1 ,

Tabelle 3. $\sqrt{\nu'/R}$.

Z	L_3	L_1	M_5	M_3	M_1	N_7	N_5	N_3	N_1	O_5	O_3	O_1
47	16,17	15,63	7,02	6,33	5,22	2,60	1,75	0,77	—	—	—	—
51	17,90	17,32	7,96	7,40	6,20	3,15	2,62	1,48	—	—	—	—
52	18,34	17,76	8,25	7,66	6,49	3,38	2,90	1,82	—	—	—	—
53	18,76	18,19	—	7,93	6,75	—	—	2,05	—	—	—	—
55	19,65	19,07	9,01	8,49	7,30	3,94	3,47	2,43	—	—	—	—
56	20,10	19,50	9,28	8,77	7,56	4,10	3,71	2,63	—	—	—	—
58	—	20,35	9,75	—	8,04	4,39	—	2,92	—	—	—	—
59	—	20,77	9,98	—	8,24	4,46	—	2,92	—	—	—	—
60	—	21,20	10,17	—	8,48	4,57	—	3,05	—	—	—	—
62	—	22,02	10,59	—	8,88	4,73	—	3,13	—	—	—	—
63	—	22,44	10,81	—	9,08	4,81	—	3,18	—	—	—	—
73	—	26,62	12,97	—	11,22	5,73	—	4,06	1,55	2,30	—	—
74	27,57	27,03	13,17	12,57	11,45	5,83	5,27	4,12	1,55	2,28	1,70	0
78	29,28	28,73	14,13	13,50	12,39	6,33	5,88	4,71	2,24	2,67	2,14	0,63
79	29,73	29,16	14,37	13,76	12,64	6,69	6,16	4,89	2,49	2,79	2,70	0,89
80	30,16	29,61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
81	30,60	30,03	14,89	14,32	13,16	6,98	6,35	5,26	3,05	3,26	2,72	1,30
82	31,01	30,46	15,12	14,53	13,39	7,07	6,68	5,41	3,16	3,21	2,79	0,89
83	31,45	30,91	15,40	14,77	13,69	7,35	6,72	5,67	3,56	—	3,39	1,42
90	34,54	33,94	17,20	16,59	15,47	8,50	—	6,81	4,86	—	—	2,39
92	35,40	34,80	17,71	17,09	15,96	8,84	8,28	7,14	5,20	5,12	3,92	2,41

N_5, N_3, N_1 beschränkt, da die reduzierten Terme $L_2, M_4, M_2, N_6, N_4, N_2$ nach Satz A die gleichen Werte haben. Bezüglich der Terme L_3, M_5, N_7 siehe unten. Bei den O -Termen ist die Relativitätskorrektur unmerklich; hier gehen also unmittelbar die Costerschen Zahlen ein. Tabelle 4 bringt die Differenzen $\Delta\sqrt{\nu'/R}$ der Zahlen aus Tabelle 3. Die weitgehende Konstanz der Differenzen in den Rubriken $(M_3 M_1) = (M_3 M_2)$ und $(N_5 N_3) = (N_5 N_4)$ bestätigt den ersten Teil der Aussage B. Der Gang der Zahlen in der Rubrik $(N_3 N_1) = (N_3 N_2)$ dagegen ist möglicherweise reell und als Ausnahme von der Regel B zu betrachten¹⁾. Bei den O -Termen sind die Zahlen sehr ungenau und schwankend.

Bei den Termen L_3, M_5, N_7 sind die Abschirmungszahlen d von den relativistischen Dubletts her nicht bekannt. Wir haben sie aber so bestimmen können, daß die nach (1) berechneten Werte $\sqrt{\nu'/R}$ entsprechend der Regel B konstante Differenzen gegen die $\sqrt{\nu'/R}$ -

¹⁾ Vgl. auch den Gang der d -Werte für N_1, N_2 in I, Tabelle 3.

Werte der übrigen L - bzw. M - und N -Terme bilden; man vergleiche die Rubriken $(L_3 L_1) = (L_3 L_2)$, $(M_5 M_3) = (M_5 M_4)$, $(N_7 N_5) = (N_7 N_6)$ in Tabelle 4. Die d -Werte, die dieses leisten, sind:

$$2,0 \text{ für } L_3, \quad 6,8 \text{ für } M_5, \quad 14 \text{ für } N_7. \quad (3')$$

Wie man sieht, schließen sich diese Zahlen dem Gang der Zahlen (3) durchaus vernünftig an.

Die zum Teil beträchtlichen Schwankungen der Zahlen $\Delta \sqrt{v'/R}$ in Tabelle 4 rühren überwiegend von der Unsicherheit der Absorptionskantenfrequenzen her; wird diese Unsicherheit durch eine besonders günstige Art der Berechnung (beide Terme aus der gleichen Kante!) eliminiert, wie in den Rubriken $(M_5 M_1)$ und $(N_7 N_3)$ der Tabelle 4, so wird die Konstanz bedeutend verbessert.

Die letzte Zeile in Tabelle 4 enthält die arithmetischen Mittelwerte der berechneten $\Delta \sqrt{v'/R}$ -Werte. Sie sind auffallend genau gleich kleinen ganzen Vielfachen von etwa 0,58¹⁾. Damit ist auch der zweite Teil des Satzes B bestätigt.

Die Aussagen A und B, soweit sie sich auf die reduzierten Terme erstrecken, können in eine einfache Formel zusammengefaßt werden. Wir hatten früher zur Beschreibung der Auswahlregeln, nach denen die Terme miteinander kombinieren²⁾, neben den Quantenzahlen n, n' eine dritte, die „Grundquantenzahl“ m eingeführt (vgl. die unterste Zeile in Tabelle 1). Da diese in zwei zusammengehörigen relativistischen Dublettermen jeweils gleiche Werte annimmt, kommt sie unserer Absicht entgegen. Wir schreiben v'/R als Quadrat einer Differenz:

$$\frac{v'}{R} = \left[\frac{Z-s}{n+n'} - 0,58 \cdot \varphi(m) \right]^2. \quad (4)$$

¹⁾ (Anm. bei der Korrektur.) Herr Sommerfeld hat (Journ. Opt. Soc. 1923, im Erscheinen) im Anschluß an die im Text besprochene Gesetzmäßigkeit darauf hingewiesen, daß die Zahlen d in (3) eine ähnliche Gesetzmäßigkeit aufzuweisen scheinen. Sie sind nämlich:

8,5 = 2 · 4,25 für M_4, M_3 ; 13,2 = 3 · 4,4 für M_2, M_1 ;
17 = 4 · 4,25 für N_6, N_5 ; 24 = 6 · 4,0 für N_4, N_3 ; 34 = 8 · 4,25 für N_2, N_1 .

Die von Herrn Sommerfeld vorgeschlagene Extrapolation dieser Gesetzmäßigkeit auf M_5 und N_7 , nämlich

1 · 4,25 für M_5 und 2 · 4,25 für N_7 , (3'')

tritt aber in Widerspruch zu unserer Regel B. Wir halten daher unsere Werte (3') für wahrscheinlicher als (3'').

²⁾ G. Wentzel, l. c.

Tabelle 4. Differenzen der $V\nu'/R$ -Werte aus Tabelle 3.

Z	$(I_3 L_1)$	$(M_6 M_8)$	$(M_3 M_1)$	$(M_6 M_1)$	$(N_7 N_6)$	$(N_6 N_3)$	$(N_3 N_1)$	$(N_7 N_3)$	$(O_6 O_8)$	$(O_3 O_1)$	$(O_6 O_1)$
47	0,56	0,69	1,11	1,80	0,85	0,98	—	1,83	—	—	—
51	0,58	0,56	1,20	1,76	0,53	1,14	—	1,67	—	—	—
52	0,58	0,59	1,17	1,76	0,48	1,08	—	1,56	—	—	—
53	0,57	—	1,18	—	—	—	—	—	—	—	—
55	0,58	0,52	1,19	1,71	0,47	1,04	—	1,51	—	—	—
56	0,60	0,51	1,21	1,72	0,39	1,08	—	1,47	—	—	—
58	—	—	—	1,71	—	—	—	1,47	—	—	—
59	—	—	—	1,74	—	—	—	1,54	—	—	—
60	—	—	—	1,69	—	—	—	1,52	—	—	—
62	—	—	—	1,71	—	—	—	1,60	—	—	—
63	—	—	—	1,73	—	—	—	1,63	—	—	—
73	—	—	—	1,75	—	—	2,51	1,67	—	—	—
74	0,54	0,60	1,12	1,72	0,56	1,15	2,57	1,71	0,58	1,70	2,28
78	0,55	0,63	1,11	1,74	0,45	1,17	2,47	1,62	0,53	1,51	2,04
79	0,57	0,61	1,12	1,73	0,53	1,27	2,40	1,80	0,09	1,81	1,90
80	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
81	0,57	0,57	1,16	1,73	0,63	1,09	2,21	1,72	0,54	1,42	1,96
82	0,55	0,59	1,14	1,73	0,39	1,27	2,25	1,66	0,42	1,90	2,32
83	0,54	0,63	1,08	1,71	0,63	1,05	2,11	1,68	—	1,97	—
90	0,60	0,61	1,12	1,73	—	—	1,95	1,69	—	—	—
92	0,60	0,62	1,13	1,75	0,56	1,14	1,94	1,70	1,20	1,51	2,71
Mittel	0,57 ₀	0,59 ₅	1,14 ₅ = 2 · 0,57 ₃	1,73 ₂ = 3 · 0,57 ₇	0,54	1,12 = 2 · 0,56	2,27 = 4 · 0,57	1,63 ₄ = 3 · 0,54 ₅ ¹⁾	0,56	1,7	2,2

¹⁾ Der in der Rubrik $(N_7 N_3)$ über die Elemente $Z = 73$ bis 92 gebildete Mittelwert beträgt 1,69₄ = 3 · 0,56₅.

Das positive Hauptglied, das wir sogleich in Moseleyscher Form schreiben, hängt nur noch von Z und von der Quantensumme $n + n'$ (Bohrs Hauptquantenzahl) ab. Das Korrekturglied $-0,58 \cdot \varphi(m)$ beschreibt die gesamte irreguläre oder Abschirmungsfeinstruktur der Röntgenspektren, ebenso wie die relativistischen Glieder in (1) die reguläre Feinstruktur beschreiben. $\varphi(m)$ ist eine ganzzahlige Funktion der ganzen Zahlen m ; es ist (bis auf eine unbestimmte additive Konstante):

$$\varphi(1) = 0, \quad \varphi(2) = 1, \quad \varphi(3) = 3, \quad \varphi(4) = 7(?). \quad (5)$$

Man könnte etwa ansetzen:

$$\varphi(m) = 2^{m-1} - 1 \text{ [bzw. } 2^{m-1}]. \quad (5')$$

Die Zahlen s in (4) sind neue „Abschirmungszahlen“, die sich von den Zahlen d in (1) in zweierlei Hinsicht wesentlich unterscheiden. Erstens haben sie für alle Terme gleicher Quantensumme $n + n'$ (derselben „Schale“) jeweils gleiche Werte. Zweitens hängen sie noch von Z ab und sind auch erheblich größer als die d ¹⁾. Wir haben die Zahlen s in Tabelle 5 zusammengestellt.

¹⁾ Beides erklärt sich daraus, daß die äußeren Atomelektronen, deren Zahl mit Z fortschreitet, zu den Abschirmungszahlen s Beiträge liefern, zu den d aber nicht. Dies sieht man theoretisch folgendermaßen leicht ein. Das Potential einer äußeren Elektronenschale von hinreichend großem Radius q auf ein Elektron im Innern kann mit genügender Näherung dem Potential einer Kugelschale $\frac{pe^2}{q}$ (e = Elementarladung, p = Elektronenzahl) gleichgesetzt werden, ist also vom Ort nahezu unabhängig. Die Energiekonstante (Ablösungsenergie) W der inneren Elektronenbahn wird nun bekanntlich aus der sogenannten radialen Quantenbedingung gewonnen; sie tritt aber in dieser bloß in der Verbindung „Energiekonstante minus potentielle Energie“ auf. Die Auflösung der radialen Quantenbedingung nach W liefert also für $\left(W - \frac{pe^2}{q}\right)$ den gleichen Ausdruck, den man im Falle des gewöhnlichen Zweikörperproblems für W allein erhält, d. h. W erscheint um den Betrag $\frac{pe^2}{q}$ vergrößert. Dieser Betrag ist proportional der effektiven Kernladung am Ort der äußeren Schale, also linear in Z , und kann demnach als Abschirmungsglied im reduzierten Term angesprochen werden; summiert man die Beiträge der verschiedenen äußeren Schalen, so kommt man auf dieselben Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge mit dem periodischen System, welche Bohr und Coster (l. c. S. 359) abgeleitet und diskutiert haben. Darüber hinaus sehen wir hier: Auf die Abschirmungszahlen d in den relativistischen Entwicklungsgliedern haben die äußeren Schalen (d. h. die Energiebeträge $\frac{pe^2}{q}$) keinen Einfluß.

Tabelle 5. Abschirmungszahlen s .

$\frac{n+n'}{Z}$	$\frac{2}{L}$	$\frac{3}{M}$	$\frac{4}{N}$	$\frac{n+n'}{Z}$	$\frac{2}{L}$	$\frac{3}{M}$	$\frac{4}{N}$
47	14,64	26,0	36	73	18,66	34,1	50
51	15,21	27,1	38	74	18,81	34,5	51
52	15,34	27,3	38	78	19,39	35,6	52
53	15,48	27,5	—	79	19,53	35,9	52
55	15,72	28,0	39	80	19,66	—	—
56	15,86	28,2	39	81	19,80	36,3	53
58	16,16	28,7	40	82	19,94	36,6	54
59	16,31	29,1	41	83	20,07	36,8	54
60	16,46	29,5	42	90	20,98	38,4	56,0
62	16,78	30,2	43	92	21,24	38,9	56,7
63	16,94	30,6	44				

Zusammenfassung.

Die Terme der Röntgenspektren lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Atomnummer Z durch folgende empirische Formel darstellen:

$$\frac{\nu}{R} = \left[\frac{Z - s(Z, n + n')}{n + n'} - 0,58 \cdot \varphi(m) \right]^2 + \alpha^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) \cdot \left[\frac{Z - d(n + n', m)}{n + n'} \right]^4 + \alpha^4 \left[\frac{1}{8} + \frac{3}{4} \frac{n'}{n} + \frac{3}{2} \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{n'}{n} \right)^3 \right] \cdot \left[\frac{Z - d(n + n', m)}{n + n'} \right]^6 + \dots$$

Die Quantenzahlen n, n', m sind in Tabelle 1, die Abschirmungszahlen $d(n + n', m)$ und $s(Z, n + n')$ in (3), (3') bzw. in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Glieder mit $\alpha^2, \alpha^4 \dots [\alpha^2 = 5,315 \cdot 10^{-5}]$ beschreiben die reguläre oder relativistische, das Glied $-0,58 \cdot \varphi(m)$ [vgl. (5)] die irreguläre oder Abschirmungsfeinstruktur.

Die Einfachheit und Allgemeinheit dieses empirischen Gesetzes ist der Quantentheorie heute unverständlich. Vermutlich äußern sich hier unbekannte Elementargesetze, welche das engere Wechselspiel der Elektronen im Atom beherrschen.

München, Inst. f. theor. Physik, April 1923.

Reaktionskinetische Studien. I.

Von H. v. Euler und Erik G. Rudberg in Stockholm.

Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1923.)

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ ist versucht worden, bei einigen in wässriger Lösung verlaufenden hydrolytischen Reaktionen, die von verdünnten Säuren oder Basen katalysiert werden,

1. die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen — sie seien künftig ri genannt — zu berechnen,
2. für eine Reihe solcher Reaktionen das Verhältnis von k zu der im gleichen System gemessenen Reaktionskonstante ri zu ermitteln, also den Quotienten $k:ri = rq$.

Dadurch soll zunächst festgestellt werden, mit welcher Annäherung der Wert dieses Quotienten rq bei analogen hydrolytischen Reaktionen konstant ist, ob also für die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrolyse äther- und esterartiger Moleküle im wesentlichen die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen maßgebend ist, oder ob die Zerfallsgeschwindigkeit der Ionen RI einen von Fall zu Fall stark variierenden und bedeutenden Faktor ausmacht.

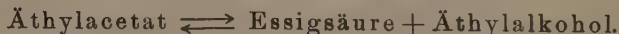
Für Äthylacetat (20°) ist nach unserer Berechnung der Messungen von K. G. Karlsson²⁾

$$rq = 3 \cdot 10^3.$$

Wir haben uns nunmehr zunächst die Aufgabe gestellt:

1. Unser Grundprinzip auf eine umkehrbare Reaktion anzuwenden,
2. eine speziellere Vorstellung vom Verlauf der von uns betrachteten hydrolytischen Vorgänge zu gewinnen,
3. den Temperaturkoeffizienten auf Grund unserer Annahmen über den Verlauf der Hydrolysen zu berechnen.

I. Die umkehrbare Reaktion:



Experimentell ist die Frage nach der Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration h und der Geschwindigkeit der Ester-spaltung durch die Versuche von K. G. Karlsson zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. Nach seinen Versuchen läßt sich die

¹⁾ Euler und Rudberg, ZS. f. anorg. Chem. **127**, 244, 1923.

²⁾ K. G. Karlsson, ZS. f. anorg. Chem. **119**, 69, 1921.

Stabilität des Esters als Funktion der Azidität vom sauren bis ins alkalische Gebiet durch eine sehr angenähert symmetrische Kurve mit dem Umkehrpunkt bei $pH = 5$ darstellen (siehe Fig. 1).

Vor langer Zeit hat der eine von uns das Estergleichgewicht in verdünnter wässriger Lösung — für konzentrierte Lösungen liegen bekanntlich die klassischen Versuche von Berthelot und Péan de St. Gilles vor — untersucht und in einigen, allerdings kleinen Versuchsreihen die Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration der anwesenden katalysierenden Salzsäure gezeigt¹⁾. Diese letztere Tatsache hat neuerdings durch K. G. Karlsson eine eingehende Prüfung und Bestätigung erfahren.

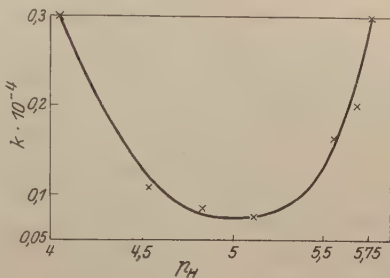


Fig. 1.

Nach dem bekannten Prinzip, daß die Gleichgewichtskonstante einer umkehrbaren Reaktion gegeben ist durch den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

ist nun von vornherein zu erwarten, daß die gleiche Aziditätskurve, welche für die Esterspaltung gefunden wurde, auch für die Geschwindigkeit der Esterbildung gilt, daß also auch für die Bildungsgeschwindigkeit ein Minimum bei $pH = 5$ existiert. (In dem alkalischen Teil der Kurve läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit schwer verfolgen, weil die Konzentration der freien Essigsäure zu klein wird.)

In der erwähnten Arbeit des einen von uns wurde der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Essigsäure}] \times [\text{Alkohol}]}{[\text{Äthylacetat}] \times [\text{Wasser}]} = 0,27$$

festgestellt.

Dieser Zahlenwert gilt zunächst für 20°; von der Temperatur ist das Gleichgewicht wenig abhängig (neue Messungen von K. G. Karlsson). Eine hydrolysierte Esterlösung, welche im Gleichgewicht 0,05 normal hinsichtlich des Äthylacetats ist, enthält

$$\text{Essigsäure} = \text{Äthylalkohol} = 0,87 \text{ g Mol/Liter.}$$

¹⁾ Euler, ZS. f. phys. Chem. **36**, 405, 1901.

Unter Beibehaltung des früheren Zahlenwertes für die Dissoziationskonstante des Äthylacetats als Base, $K_b = 10^{-20}$, berechnet sich für eine solche Lösung die Konzentration der reaktionsvermittelnden Esterionen (ri) nach den für hydrolytische Gleichgewichte geltenden Gesetzen, falls die Katalysatorkonzentrationen $HCl = 0,1$,

$$ri = 5 \cdot 10^{-9}.$$

Unserer Grundannahme zufolge ist die Spaltungsgeschwindigkeit proportional dieser Ionenkonzentration (ri) und der Reaktionskonstanten der Spaltungsgeschwindigkeit dieser Moleküle, also proportional der Konstanten rq .

Im Gleichgewicht müssen nun per Zeiteinheit ebenso viele reaktionsvermittelnde Ionen gebildet werden als verbraucht werden, und wenn wir in erster Annäherung annehmen, daß rq für Bildungs- und Spaltungsgeschwindigkeit den gleichen Wert besitzt, so muß ri auch für die Esterbildung ebenso groß sein wie für die Esterspaltung.

Es erhebt sich nun die Frage, welches Ion wir als reaktionsvermittelnd für die Reaktion: Essigsäure + Alkohol \rightarrow Äthylacetat anzunehmen haben.

Wie bei der Esterspaltung müssen wir bei der Esterbildung annehmen, daß ein reaktionsvermittelndes Ion mit der anderen Komponente (Wasser bzw. Alkohol) reagiert, und zwar muß diese zweite Komponente proportional mit der Größe ihres Ionenproduktes reagieren. Somit wird (in saurer Lösung) die Esterspaltung in einem gewissen Volumen bestimmt sein

1. durch die Menge des reaktionsvermittelnden Esterions



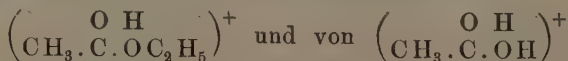
2. durch das Ionenprodukt des Wassers, $H \cdot OH = 10^{-14}$.

Für die Esterbildung nehmen wir als reaktionsvermittelnd an:



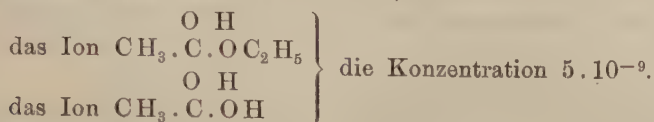
2. das Ionenprodukt des anwesenden Alkohols.

Würde nun der Umsatz im Gleichgewicht nur von der Menge der in beiden Richtungen reaktionsvermittelnden Ionen abhängen (für die Dissoziationskonstante des Alkohols können wir die Größenordnung 10^{-17} einsetzen), so hätte man die Konzentrationen von



¹⁾ Über die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung siehe Euler, ZS. f. phys. Chem. **36**, 405 u. zw. 410, 1901.

im Gleichgewicht als gleich anzunehmen. Es würde somit, wenn wir auf obiges Zahlenbeispiel zurückkommen (Äthylacetatlösung im Gleichgewicht bei 20°; Esterkonz. = 0,05 norm.; Essigsäure = Alkohol = 0,87 norm.; Katalysator 0,10 n. HCl), sich berechnen für



Beträgt die Konzentration des Essigsäure-Chlorhydrates $5 \cdot 10^{-9}$ und die Konzentrationen von Essigsäure 0,87 und von HCl 0,1, so berechnet sich hieraus nach den Gesetzen des hydrolytischen Gleichgewichtes für K_b der Essigsäure die Größenordnung 10^{-21} .

II. Umsatz der reaktionsvermittelnden Ionen im Gleichgewicht.

Die eingangs erwähnte Größe rq hat offenbar die Bedeutung der Reaktionskonstante für die reaktionsvermittelnden Moleküle selbst. Würde es möglich sein (z. B. durch einen sehr großen Überschuß von HCl), sämtliche Estermoleküle zu aktivieren, so wäre die Reaktionskonstante = $3 \cdot 10^3$ (20°). Die für den halben Umsatz erforderliche Anzahl Minuten (t) wäre also zufolge der Gleichung

$$3 \cdot 10^3 = \frac{1}{t} \ln 2$$

$$t = 0,0001 \text{ Minuten} = 0,006 \text{ Sekunden.}$$

Bei (noch nicht veröffentlichten) Versuchen, eine zwischen Ionen verlaufende Reaktion zu messen (vgl. auch Euler und af Ugglas, ZS. f. phys. Chem. 68, 498, 1909), wurden stets Konstanten gefunden, welche über 20 lagen; damit war die Grenze der Meßbarkeit überschritten.

Aus dem Vergleich mit anderen Reaktionen ist es jedoch wahrscheinlich, daß der Wert $3 \cdot 10^3$ noch dadurch beeinflusst ist, daß die Moleküle des Wassers an der Reaktion beteiligt sind, so daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit der reaktionsvermittelnden Ionen bei den der Rechnung zugrunde liegenden Versuchen über die Spaltungsgeschwindigkeit noch nicht zum Ausdruck kommt. Wir schätzen die Konstante der reinen Ionenreaktionen noch 1 bis 2 Größenordnungen höher, also rq etwa 10^5 .

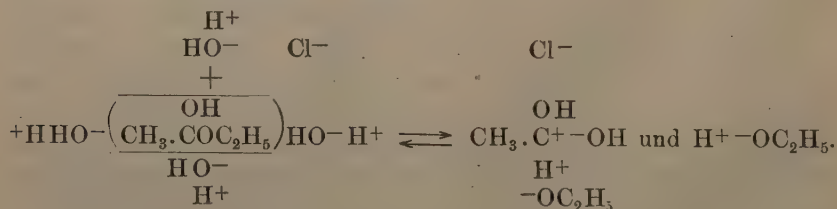
Es bleibt die Frage offen, ob diese Konstante auch für die Ionengleichgewichte binärer Elektrolyte gilt, d. h., ob der Ionenaustausch in der Lösung eines binären Elektrolyten durch diese Geschwindigkeitskonstante und die Dissoziationskonstante bestimmt wird.

Kehren wir zu unserem Beispiel und den dort angegebenen Konzentrationen zurück, so ergibt sich — immer noch für die Katalysatorkonzentration 0,10 n. HCl und die Gleichgewichtskonzentration 0,05 n. Äthylacetat und 0,87 n. Essigsäure und Alkohol — der Umsatz im Gleichgewicht in Mol. Ester pro Liter $k = r q \times r i = 1,5 \cdot 10^{-5} = \log 0,05 - \log (0,05 - x)$; $x = 1,7 \cdot 10^{-6}$ Mol/Minuten $= 1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Sekunden¹⁾.

Die eingeführte Annahme, daß Reaktionen, wie die hier betrachteten, durch Ionen vermittelt werden, läßt sich so ausdrücken, daß der Zusammenstoß zwischen den Radikalen, welche von den Substraten geliefert werden und welche Reaktionsprodukte bilden, „erfolgreicher“ ist, als der Zusammenstoß zwischen den Substraten an sich. Greifen wir auf unser Beispiel zurück, so bringt unsere Annahme zum Ausdruck, daß von einer gewissen Anzahl Zusammenstößen, welche geeignet wären, zur Spaltung des Esters zu führen, ein sehr viel größerer Bruchteil tatsächlich zur Reaktion führt, wenn (in saurer Lösung) Esterkation $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H})^+$ mit einem Wassermolekül zusammentrifft, als wenn die Zusammenstöße zwischen ungeladenem Ester und Wasser erfolgen.

Wenn auch die modernen Anschauungen über Bindung und Platzwechsel im Molekül noch nicht so gefestigt sind, daß eine endgültige Aufklärung der Reaktion im Sinne der Elektronentheorie möglich ist, so kann doch folgendes gesagt werden:

Durch den sauren Katalysator tritt eine echte Salzbildung ein, wobei es sich um die Bildung eines Oxoniumsalzes handelt. Durch den Eintritt des Wasserstoffions empfängt das Estermolekül eine positive Ladung, über dessen Platz zunächst keine speziellen Annahmen gemacht werden sollen. Wir können das reagierende System einstweilen folgendermaßen darstellen:



Die Atomkombination



¹⁾ In Abwesenheit eines Katalysators verläuft der Austausch im Gleichgewicht natürlich sehr viel langsamer. Siehe hierzu Nernst, Lehrbuch, 8. Aufl., S. 664, 1921.

ist nicht stabil. Die im Estermolekül dem C- und O-Atom gemeinsame, eingezeichnete Elektronenbahn wird durch das H-Ion abgelenkt. Dadurch wird das Radikal $\text{O C}_2\text{H}_5$ abgetrennt und im Rest CH_3CO das abgegebene Elektron durch das OH-Ion ersetzt.

Die Stabilität des Esterions ist durch seine Konzentration (im Gleichgewicht mit Ester und HCl) und durch seine oben berechnete Umsatzgeschwindigkeit gegeben.

Was die für die Bildung des Esterions erforderliche Energie betrifft, so ist dieselbe durch die hydrolytische Konstante des Salzes Ester—Salzsäure gegeben, welche nach Nernst aus der Dissoziationskonstanten der vier am hydrolytischen Gleichgewicht beteiligten Stoffe berechnet werden kann:

$$A = RT \ln \frac{[\text{Estersalz}][\text{Wasser}]}{[\text{Ester}][\text{HCl}]} - RT \ln K.$$

III. Der Temperaturkoeffizient.

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ haben wir für eine durch H- und durch OH-Ionen katalysierte Reaktion, nämlich den Übergang der α -Glucose in β -Glucose, den Temperaturkoeffizienten besprochen, indem wir, wie dies in einer Mitteilung von Euler und Hedelius²⁾ geschehen war, die Annahme zugrunde legten, daß Glucose in saurer Lösung als Base, in alkalischer Lösung als Säure fungiert, und zwar mit den Dissoziationskonstanten

$$K_a = 6,6 \cdot 10^{-13}$$

$$K_b = 10^{-19}.$$

Es sind also in saurer Lösung die Kationen und auf der alkalischen Seite des Stabilitätsmaximums die Anionen der Glucose, welche die Umwandlung vermitteln.

Bezüglich des Temperaturkoeffizienten von K_a liegen zwei Versuchsreihen vor, nämlich eine ältere von Madsen³⁾, welcher K_a aus Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit berechnet:

	18°	25°	40°
$K_a \cdot 10^{13}$	3,6	5,1	9,8

Eine zweite Versuchsreihe wurde vor kurzer Zeit von Myrbäck ausgeführt, und zwar elektrometrisch nach der von Michaelis zur Messung von Dissoziationskonstanten angewandten Methode. Nach Myrbäcks Messungen ist im Temperaturgebiet 0° bis 25° der Quotient K_W/K_a , welcher bekanntlich der Hydrolysekonstante des Salzes pro-

¹⁾ Euler, Rudberg und Myrbäck, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 9, 1923.

²⁾ Euler und Hedelius, Biochem. ZS. 107, 150, 1920.

³⁾ Madsen, ZS. f. phys. Chem. 36, 290, 1901.

portional ist, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konstant, so daß sich in einem System, welches eine gegebene Menge Glucose und NaOH enthält, der Grad der Salzbildung bzw. der Hydrolyse nicht wesentlich ändert¹⁾. Nehmen wir diese letztere Versuchsreihe als maßgebend an, so ist bei jeder Temperatur die Geschwindigkeit gegeben durch das Produkt aus der (temperaturunabhängigen) Konzentration der Glucoseanionen und dem Ionenprodukt des Wassers

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{OH} \times K_W.$$

Im Falle der Mutarotation der Glucose würde also der Temperaturkoeffizient der Reaktion durch den Temperaturkoeffizienten von K_W bestimmt sein²⁾.

Der Temperaturkoeffizient der Mutarotation ist öfters gemessen worden; erst bei den letzten Untersuchungen hat sich aber gezeigt, daß er auf der sauren Seite des Reaktionsminimums größer ist als auf der alkalischen, daß also die Katalyse durch H-Ionen in diesem Falle einen größeren Temperaturkoeffizienten besitzt als die durch OH-Ionen.

Für die Mutarotation der Glucose hat sich folgendes Resultat ergeben:

	0°	10°	15°	20°
$10^{14} \cdot K_W$	0,12	0,31	0,50	0,71
$10^3 \cdot \text{Reakt. Konst. Gefunden}$. . .	50,1	135	215	340
Berechnet ($Q_{\text{Wasser}} = 14400$) . . .	50,1	131	212	302
	50,67	134,8	212	328,6

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung bei 10° und 15° vollständig, bei 20° läßt sie zu wünschen übrig. Ein Versuchsfehler ist aber hier nicht ausgeschlossen.

Was nun die in dieser Mitteilung näher besprochene Spaltung des Äthylacetats betrifft, so ist der Temperaturkoeffizient der sauren Hydrolyse sehr angenähert gleich dem für die OH-Umwandlung von

¹⁾ Hier sind die Werte K_a für α -Glucose und β -Glucose als gleich angenommen. Der Unterschied der beiden Größen kann nur gering sein, da das Gleichgewicht durch Alkali nicht stark verändert wird.

²⁾ Dabei ist der Temperaturkoeffizient der nach dem erfolgreichen Zusammenstoß eintretenden Umwandlung noch unberücksichtigt. Derselbe muß dem Temperaturkoeffizienten der kinetischen Energie der Atome in der reagierenden Molekülarart proportional sein und wird somit (wenn man einen Schwellenwert der zum Umsatz führenden Energie annimmt) proportional mit \sqrt{T} . Dieser Temperaturfaktor ist aber jedenfalls gegenüber den oben in die Rechnung eingeführten klein.

α -Glucose gefundenen. Man würde daraus den Schluß zu ziehen haben, daß das hydrolytische Gleichgewicht $\text{Wasser} \times \text{Estersalz} \rightleftharpoons \text{HCl} \times \text{Ester}$ von der Temperatur nahezu unabhängig ist, daß also K_b des Äthylacetats mit der Temperatur in gleichem Maße wächst wie K_w . Da auch das Gleichgewicht

$$K = \frac{[\text{Ester}] \times [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \times [\text{Alkohol}]}$$

sich mit der Temperatur kaum ändert, so wird die gleiche Überlegung, die oben für K_b des Esters gemacht ist, auch für K_b der Essigsäure gelten.

Nach der obigen Darstellung ist der Temperaturkoeffizient der Reaktion gegeben durch den Temperaturkoeffizienten der Ionisation der beteiligten Molekülarten, also Ester und Wasser, und dieser bedingt nach der thermodynamischen Gleichung (K = elektrolytische Dissoziationskonstante)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

die Dissoziationswärme Q .

Im oben erwähnten Fall der Mutarotation, wo die Salzbildung der Glucose mit NaOH von der Temperatur praktisch unabhängig ist und somit die Hydrolysiswärme $Q_1 = 0$ wird, geht nur die Dissoziationswärme des Wassers in die Gleichung ein. Tatsächlich ist der Anschluß an die beobachteten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten, welcher erhalten wird, wenn man in der Formel

$$\log k_2 = \log k_1 + \frac{Q \cdot 0,434 (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 T_1}$$

als Q die Ionisationswärme des Wassers 14400 einsetzt¹⁾, in Anbetracht auf die bei 20° möglichen Versuchsfehler (die Mutarotation verläuft bekanntlich sehr schnell) bemerkenswert²⁾. Immerhin ist, wie schon erwähnt, möglich, daß noch wegen der Änderung der kinetischen Energie der Atome im organischen Ion ein Korrektionsglied hinzutritt.

Auch für die Hydrolyse des Äthylacetats ist der Temperaturkoeffizient nur wenig größer als derjenige des Ionenproduktes des Wassers, woraus also folgt, daß die Salzbildungswärme auch in diesem Falle gering ist.

¹⁾ Die Ionisationswärme des Wassers ändert sich bekanntlich stark mit der Temperatur, was bei genauerer Durchführung obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

²⁾ Vgl. letzte Zeile der Tabelle S. 60.

Für die Verseifung des Äthylacetats wird als Konstante Q der Mittelwert 10000 angegeben, woraus folgt, daß die Salzbildungswärme (reziproke Hydrolysationswärme) des als Säure fungierenden Esters und NaOH negativ ist, daß also — wie auch bei den meisten Salzen anorganischer schwacher Basen — die Hydrolyse mit steigender Temperatur steigt.

Mit der obigen Beziehung zwischen Temperaturkonstante und Ionisationswärme der Komponenten kommen wir auf die von einem von uns 1899 gegebene Formel¹⁾ zurück. Damit werden die Entwicklungen allgemeinerer Art, welche mit einer Umwandlungswärme inaktiver in aktive Moleküle operieren, wie Trautz²⁾, K. F. Herzfeld³⁾, Hans Goldschmidt⁴⁾, Krüger⁵⁾, Polanyi⁶⁾, Dushman⁷⁾, Christiansen⁸⁾ u. a., in chemischer Hinsicht präzisiert und in speziellen Fällen, und zwar für wässrige Lösungen der experimentellen Prüfung zugänglich gemacht. Auf die sehr bemerkenswerten Versuche der genannten Autoren zu reaktionskinetischen und quantentheoretischen Entwicklungen hoffen wir im Anschluß an weitere Versuche bald zurückzukommen.

¹⁾ Euler, Öfvers. Sv. Vet. Akad. Förh. 1899, Nr. 4 und ZS. f. phys. Chem. **36**, 641, 1901.

²⁾ Trautz, ZS. f. Elektrochem. **21**, 121, 1915; Ber. Heidelb. Akad. (A) 1915; ZS. f. Phys. **2**, 117, 1920. Die erste unter Annahme einer Umwandlungswärme aufgestellte Temperaturformel der Reaktionsgeschwindigkeit verdankt man Arrhenius, ZS. f. phys. Chem. **4**, 226, 1888.

³⁾ Herzfeld, Ann. d. Phys. **59**, 635, 1919; ZS. f. phys. Chem. **98**, 161, 1921.

⁴⁾ Hans Goldschmidt, Dissert. Breslau 1907; Phys. ZS. **10**, 206, 1909.

⁵⁾ Krüger, Gött. Nachr. 1908.

⁶⁾ Polanyi, ZS. f. Phys. **2**, 90, 1920; ZS. f. Elektrochem. **26**, 228, 1920.

⁷⁾ Dushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 397, 1921.

⁸⁾ Christiansen, ZS. f. phys. Chem. **103**, 91, 1923.

Strahlungsmessungen an Platin und Wolfram.

Von F. Henning und W. Heuse in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1923.)

1. Prinzip der Methode. Das Emissionsvermögen eines Körpers ist definiert als das Verhältnis seiner Strahlungsintensität bei gegebener Temperatur und Wellenlänge zu der Strahlungsintensität des schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge. Hiernach bietet sich zur Bestimmung des Emissionsvermögens von selbst die bereits mehrfach angewendete Methode dar, aus dem Körper einen Hohlraum zu bilden und das Helligkeitsverhältnis zwischen seiner freien Oberfläche und seinem Innern zu messen. Indessen ist es schwierig, die Temperatur beider Strahlungen genügend gleich zu machen. Wir sind bei unseren Versuchen an Platin diesem Ziel dadurch sehr nahe gekommen, daß wir einen kugelförmigen Strahler von nur 2 bis 3 mm Durchmesser, der mit einer Bohrung von 0,5 mm Durchmesser versehen wurde, verwenden konnten. In Metallstücken so geringer Ausdehnung sind bei Heizung durch eine Bunsen- oder Gebläseflamme merkliche Temperaturdifferenzen infolge der Wärmeleitung durch den festen Körper nicht zu erwarten.

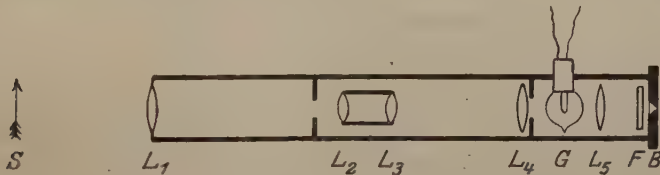


Fig. 1.

2. Das Mikropyrometer. Zum Vergleich der Helligkeiten so kleiner Flächen bedienten wir uns eines optischen Mikropyrometers. Da sich dies Instrument bereits vielfach bewährt hat, mögen hier einige nähere Angaben über seine Konstruktion und seine Eichung gegeben werden.

Im Prinzip besteht das Mikropyrometer (Fig. 1) wesentlich aus einem Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer mit Mikroskopoptik. Um zu vermeiden, daß der Strahler S der Objektivlinse L_2 des Mikroskops zu nahe kommt, wird zwischen Strahler und Objektiv eine Linse L_1 eingeschaltet, die von beiden etwa den Abstand ihrer doppelten Brennweite besitzt und also vor dem Objektiv ein Bild

des Strahlers in etwa natürlicher Größe entwirft. Der Strahler ist bei unserem Instrument in 8 bis 9 cm Abstand von der Vorsatzlinse anzuordnen. Der Bügel der Pyrometerlampe G befindet sich zwischen den beiden Linsen L_4 und L_5 eines Huygensschen Okulars gerade an der Stelle, wo das Objekt abgebildet wird. Pyrometerlampe und Objekt sind dem vor der Blende B befindlichen Auge scharf sichtbar, nachdem das Licht durch das Filter F [Jenaer Rotglas 2745 oder grünes Gelatinefilter nach Hoffmann¹⁾] getreten ist. Die Okularblende ist die wirksame Blende des Instrumentes, sie muß kleiner sein als die Pupille des Auges und besitzt bei unserem Instrument nur 0,2 mm Durchmesser. Da das Glas der Pyrometerlampe den Strahlengang beeinflusst, muß die Blende durch Verschiebung in Richtung der Instrumentachse (ausziehbarer Tubus) und in der Ebene senkrecht zu ihr (Schlittenführung und Drehung um die Achse des Tubus) so angeordnet werden, daß das Gesichtsfeld stets frei von Schatten ist. Es empfiehlt sich, die Stellung der Glühlampe eindeutig zu fixieren, um die Lichtstrahlen stets durch dieselben Teile der Glashülle treten zu lassen. Die Objektivlinsen L_2 und L_3 (Brennweite des ganzen Objektivs 22 mm) sind bei unserem Pyrometer verschiebbar, um die Vergrößerung des Instrumentes wechseln zu können. Es wurde indessen stets mit der stärksten Vergrößerung, 22 fach linear, gearbeitet. Der sehr dünne Metallfaden der Pyrometerlampe wurde gleichzeitig nur etwa drei- bis viermal vergrößert, so daß die Strahlung von Flächen, deren Durchmesser nur 0,5 mm betrug, ohne Schwierigkeit meßbar war.

Bei Eichung der Lampen im Mikropyrometer vor einem großen schwarzen Körper, dessen Öffnung 25 cm von der Strahlungskammer homogener Temperatur entfernt ist, reicht der Objektabstand unseres Instrumentes nicht hin, um die Rückwand jener Strahlungskammer im Gesichtsfelde scharf erscheinen zu lassen. Deshalb wurden die Lampen zunächst in dem früher beschriebenen Spektralpyrometer²⁾ bei der Wellenlänge des roten und grünen Filters geeicht und sodann vor einer Fläche konstanter Helligkeit (Milchglasscheibe durch Spiraldrahtlampe beleuchtet) ihre Einstellung im Spektralpyrometer mit derjenigen im Mikropyrometer verglichen.

Für die beiden benutzten Pyrometerlampen Nr. 249 und 280 ergab sich innerhalb 1° dieselbe Eichkurve, und zwar ist, wenn sich die Lampen im Spektralpyrometer befinden, für $\lambda = 0,648 \mu$ (rot) und

¹⁾ F. Hoffmann, ZS. f. Instrkde. **41**, 170, 1921.

²⁾ F. Henning, Ebenda **30**, 61, 1910.

die Temperaturgrenzen $t = 900$ bis $t = 1200^\circ \text{C}$ die Stromstärke i als Funktion der Stromstärke durch

$$i_r = 0,2420 - 0,29345 \frac{t}{1000} + 0,28258 \left(\frac{t}{1000} \right)^2 \quad (1)$$

darstellbar. Für $\lambda = 0,536$ (grün) sind bei denselben Temperaturen die Stromstärken um $0,0037$ Amp. kleiner, so daß

$$i_g = i_r - 0,0037 \quad (2)$$

ist. Im Mikropyrometer zeigen die Lampen vor derselben Strahlungsquelle eine niedrigere Einstellung der Stromstärke an, was auf stärkere Absorption des Lichtes in diesem Instrumente zurückzuführen ist. Bezeichnet man mit T die schwarze Temperatur des Strahlers in der absoluten Zählung und mit T_M diejenige absolute schwarze Temperatur, die sich bei Beobachtung mit dem Mikropyrometer für die Lampeneinstellung nach der Formel (1) ergibt, so ist zu setzen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{im Rot} \quad \frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} = 118 \cdot 10^{-7}, \\ \text{im Grün} \quad \frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} = 161 \cdot 10^{-7}. \end{array} \right\} \quad (3)$$

Zwecks Schonung der Pyrometerlampen erwies es sich als nützlich, sie oberhalb 1200° nicht zur direkten Temperaturmessung zu verwenden, sondern sich dann der üblichen Methoden zur Lichtschwächung, z. B. durch Absorptionsgläser, die vor das Objektiv zu setzen sind, zu bedienen. Die Größe der Lichtschwächung braucht nicht bekannt zu sein, solange es sich darum handelt, Helligkeitsverhältnisse zu messen.

Wird für die schwarze Strahlung des Kanals die absolute Temperatur S und für die Strahlung der freien Fläche die absolute Temperatur T ermittelt, so ergibt sich als Folge der Wien-Planckschen Strahlungsgleichung für das Emissionsvermögen E des Strahlers die Beziehung

$$E = -\frac{c}{\lambda} \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{T} \right). \quad (4)$$

Es ist $c = 1,43$ zu setzen, wenn die Wellenlänge in Zentimetern gemessen wird.

Die Genauigkeit, mit der auf diese Weise das Emissionsvermögen ermittelt werden kann, ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \ln E + \frac{c}{\lambda} \left[\frac{\Delta S}{S^2} - \frac{\Delta T}{T^2} \right]. \quad (5)$$

Die Fehler in der Temperaturmessung sind etwa durch $\frac{\Delta T}{T} = \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ ausdrückbar. Dem entspricht $\Delta T = \pm 0,7^\circ$ bei $T = 1200^\circ$ und $\Delta T = \pm 6,1^\circ$ bei $T = 3500^\circ$. Die den Filtern zugeordneten Wellen-

längen wurden aus den Schwerpunkten der Energiebereiche des hindurchgelassenen Lichtes bestimmt, falls ein schwarzer Körper von etwa 1200° C als Strahlungsquelle diente. Mit der Art und der Temperatur der Strahlungsquelle ändert sich die wirksame Wellenlänge λ , doch zeigte sich, daß bei den vorliegenden Versuchen die relative Verschiebung $\Delta\lambda/\lambda$ nicht über 0,003 stieg. Sieht man von extrem kleinen Emissionsvermögen ab, so überwiegt das zweite Glied der Gleichung (5) das erste stets so erheblich, daß der Fehler in der Wellenlänge außer acht gelassen werden darf. Man erhält dann für rotes Licht $\frac{\Delta E}{E} = \pm 0,022$ und für grünes Licht $\frac{\Delta E}{E} = \pm 0,027$.

Mittels des optischen Pyrometers läßt sich also das Emissionsvermögen eines Strahlers auf einige Prozent bestimmen.

Die Gültigkeit der Gleichung (1) für die Eichung der Pyrometerlampen wurde während des Verlaufes der Untersuchung mehrfach durch Beobachtungen mit dem rotierenden Sektor kontrolliert. Als Strahlungsquelle diente hierbei ein glühendes Wolframband, dessen Helligkeit durch verschiedene Einstellung des Sektorwinkels auf dieselben Beträge gebracht wurde wie die Strahlung, welche von der freien Oberfläche und dem Hohlraum des Versuchskörpers ausging.

3. Emissionsvermögen von Platin. Richtige Werte für das Emissionsvermögen können nur erzielt werden, wenn die Oberfläche genügend „blank“ ist und der Kanal genügend „schwarz“ strahlt. Die Platinkugeln wurden dadurch hergestellt, daß das untere Ende eines vertikal gehaltenen Drahtes in die Flamme eines Sauerstoffgebläses gehalten wurde. Es bildete sich dann an dem Draht leicht ein genügend großer Tropfen des flüssigen Metalles. Der Draht selbst diente als Halter für die Kugel, die nach dem Erstarren eine blanke und völlig glatte Oberfläche aufwies. — Bezüglich der Schwärze des Kanals bestanden anfangs Bedenken, da seine Wände durch das Bohren einen hohen Glanz erhielten und im Glühzustande am Boden des Kanals deutlich die Bohrriefen sichtbar waren, wenn man in Richtung seiner Achse blickte. Bei schräger Sicht verschwanden die Einzelheiten innerhalb des Kanals, da dann infolge mehrfacher Reflexionen das auftretende Licht der ausgeglichenen Hohlraumstrahlung besser entspricht. Durch die so abgeänderte Versuchsanordnung trat indessen ebensowenig eine Änderung des Helligkeitsverhältnisses ein als dadurch, daß die Bohrung durch teilweises Zudrücken ihrer Öffnung mit einer Blende versehen wurde, deren Öffnung noch gerade eine zuverlässige Messung der Helligkeit gestattete. Danach kann also die Strahlung des Kanals als genügend „schwarz“ angesehen werden.

Die Ergebnisse der an Platin ausgeführten Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Emissionsvermögen von Platin.

Farbe	Kugel Nr.	Temp. °C	E	Farbe	Kugel Nr.	Temp. °C	E
Rot	4	1045	0,343	Rot	3	1598	0,365
"	2	1335	0,361	"	3	1661	0,378
"	2	1348	0,380	"	1	1710	0,363
"	2	1384	0,363	"	2	1714	0,342
"	4	1406	0,337	Mittel der Beob. im Rot . . .			0,348
"	3	1411	0,330				
"	2	1417	0,341	Grün	4	1396	0,359
"	2	1423	0,336	"	1	1425	0,386
"	2	1425	0,352	"	1	1437	0,368
"	2	1425	0,330	"	2	1447	0,361
"	2	1425	0,338	Mittel der Beob. im Grün . .			0,363
"	2	1427	0,337				

Es wurde die Strahlung von vier verschiedenen Kugeln (Nr. 1 bis 4) untersucht. Die tiefste Temperatur (1045°) ist in der Bunsenflamme erzeugt, die Temperaturen von 1335 bis 1447° im Luftgebläse und die darüberliegenden Temperaturen im Sauerstoffgebläse. Die Bunsenflamme mußte durch einen Schornstein sorgfältig vor Luftzug geschützt werden, um die Temperaturschwankungen der Platin- kugel in genügend kleinen Grenzen zu halten. Bei den Gebläse- flammen lagen die Verhältnisse günstiger, da sie eine beträchtliche Steifheit besitzen und weniger leicht zu beeinflussen sind.

Aus der vorstehenden Tabelle läßt sich eine Abhängigkeit des Emissionsvermögens weder von der Temperatur noch von der individuellen Kugel erkennen.

Die für Rot und Grün befundenen Emissionsvermögen stimmen befriedigend mit den Werten des Emissionsvermögens überein, die man aus dem bei Zimmertemperatur gemessenen Reflexionsvermögen ermittelt. Hierüber gibt folgende Zusammenstellung Auskunft.

Emissionsvermögen von Platin.

Temperatur	Rot $\lambda = 0,647$	Grün $\lambda = 0,536$	
Glühtemp. . . .	0,348	0,363	Henning, Heuse 1923
Zimmertemp. . .	0,325	0,367	Henning ¹⁾ 1910 (Reflexionsmess.)
"	0,336	0,397	Hagen, Rubens ²⁾ (Reflexionsmess.)

¹⁾ Henning, l. c.

²⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 1, 352, 1900.

4. Das Emissionsvermögen von Wolfram. Wir haben zu diesen Versuchen Wolframbogenlampen der Osramgesellschaft verwendet, bei denen die Anode aus einer Wolfrankugel von etwa 2,5 mm Durchmesser besteht, die durch einen Elektronen- und Ionenstrom geheizt wird. Die Osramstudiengesellschaft stellte uns die Lampen in entgegenkommender Weise zur Verfügung und ließ auf unseren Wunsch bei einigen von ihnen die Kugel mit einer zylindrischen Höhlung von etwa 1,5 bis 2,0 mm Tiefe versehen. Durch Regelung des Heizstromes konnten wir die Temperatur der Wolfrankugel zwischen 2100 und 3300° C (Schmelzpunkt) einstellen und befriedigend konstant halten. Da sich das Wolfram der Bogenlampen nicht bohren läßt, wurden die mit Kanal versehenen Kugeln durch Sinterung des Metalles hergestellt. Die Oberfläche der Kugel sowie die Wandflächen des Kanals waren infolgedessen nicht glänzend, sondern matt, d. h. diffus reflektierend. Nach den Erfahrungen am Platin konnte deshalb die Strahlung aus dem Kanal der Wolfrankugel ohne Bedenken als schwarz angesehen werden. Die matte Beschaffenheit der Oberfläche deutet auf Unebenheiten, deren Abmessungen von der Größenordnung der Wellenlänge des reflektierten Lichtes sind. Wir sind der Ansicht, daß die Unebenheiten indessen nicht so stark waren, daß sie das Emissionsvermögen der freien Oberfläche merklich beeinflussten, da sich mehrfach zeigte, daß die Oberflächenhelligkeit im Augenblick des Schmelzens, also beim Übergang von der matten zur blanken Oberfläche, unverändert blieb.

Von viel größerem Einfluß auf die Sicherheit der Messungen ist eine andere Fehlerquelle, die im Fall des Platins nicht vorhanden ist und aus der Methode zur Heizung der Wolfrankugel entspringt. Die Wärme wird der Wolfrankugel ausschließlich an der etwa 1,5 mm großen Ansatzstelle des Lichtbogens zugeführt, die bei normaler Belastung etwa 50° wärmer ist als die übrige gleichmäßig hell erscheinende Oberfläche der Kugel. Die Öffnung des Kanals lag der Ansatzstelle des Lichtbogens etwa polar gegenüber, so daß die Strahlung des Kanals wahrscheinlich einer etwas höheren Temperatur zugeordnet werden muß als die Strahlung der Oberfläche neben der Öffnung des Kanals. Da außerdem, besonders bei höherer Belastung als der normalen, der Ansatzpunkt des Lichtbogens wechselte, können wir unseren Zahlen für das Emissionsvermögen des Wolframs nur eine Genauigkeit von ± 5 Proz. beismessen.

Es wurden 30 Einzelbeobachtungen ausgeführt, die sich auf fünf verschiedene Lampen und den Temperaturbereich von 2000 bis 3200° C

erstreckten. Eine Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur konnte nicht festgestellt werden.

Folgendes sind die Mittelwerte für die einzelnen Lampen:

Lampe Nr.	Emissionsvermögen	
	$\lambda = 0,647 \mu$	$\lambda = 0,536 \mu$
613	0,487	0,488
614	0,487	—
615	0,534	—
616	0,481	—
617	0,458	—
Mittel	0,489	0,488

Die Ergebnisse unserer Beobachtungen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von Langmuir¹⁾, der das Emissionsvermögen des Wolframs bei $\lambda = 0,667$ zu 0,46 und bei $\lambda = 0,535$ zu 0,48 fand.

5. Der Schmelzpunkt von Wolfram. Der Strom der Wolframbogenlampen ließ sich bis zum Schmelzpunkt des Metalles steigern und betrug dann etwa 3,5 Amp. Es gelang, die Heizung so langsam zu erhöhen, daß die Helligkeit des Kanals im Augenblick des Schmelzens meßbar wurde. Der Kanal verschwand plötzlich, nachdem die Grenzstromstärke bereits etwa eine Minute eingeschaltet war und sich die Helligkeit während etwa der gleichen Zeit nicht mehr geändert hatte. Die Kugel blieb auch nach dem Schmelzen noch einige Zeit in ihrer normalen Lage. Die schwarze Temperatur des Kanals wurde der wahren Temperatur der Wolframkugel gleichgesetzt. Zwecks Abschwächung der sehr beträchtlichen Helligkeit (auf etwa $\frac{1}{10000}$) wurde ein Bild der Wolframkugel mittels einer Linse (Zeiss-Tessar) auf einem mit Magnesiumoxyd geweißten Schirm geworfen. Das diffuse Reflexionsvermögen von Magnesiumoxyd ist nach unseren²⁾ früheren Messungen für senkrechte Inzidenz und beliebige Reflexionswinkel bekannt, so daß der Schwächungsfaktor bei Kenntnis des Lichtverlustes durch die Linse und des geometrischen Verlaufs der Strahlung berechnet werden kann. Zu berücksichtigen ist noch der Lichtverlust an der Glasglocke der Lampe infolge der Reflexion an den beiden Glasflächen und der Absorption oder Zerstreuung an dem Metallniederschlag, der sich kurz vor dem Schmelzen des Wolframs auf dem Glas bildet. Wegen der Gasfüllung der Lampen und der damit verbundenen Konvektion war

¹⁾ I. Langmuir, Phys. Rev. **6**, 151, 1915.

²⁾ F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

es zwar möglich, den größten Teil des Metaldampfes an einer Stelle niederzuschlagen, die außerhalb der Visierichtung lag, doch konnte nur ein zuverlässiges Ergebnis erzielt werden, wenn nach beendetem Versuch die Lampenglocke zerschnitten und die Lichtabsorption an der Stelle des Glases gemessen wurde, die der Lichtstrahl bei dem Schmelzversuch durchlaufen hatte.

In dieser Weise wurde die Schmelztemperatur des Wolframs an zwei Lampen bestimmt, bei denen der Lichtverlust in der Glasglocke 29 und 21 Proz. betrug. Es ergaben sich die beiden Werte 3361 und 3381° C, im Mittel also 3370° C. Die Sicherheit dieser Zahl ist auf etwa 50° zu schätzen. Sie steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von Langmuir¹⁾ (3297° C), sowie Pirani und Alterthum²⁾ (3387 ± 60° C).

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Methode zur Bestimmung des Emissionsvermögens glühender Körper angegeben und ein Mikropyrometer beschrieben, mit dem die Messungen an Platin und Wolfram ausgeführt wurden. Das Mikropyrometer diente außerdem zu einer Neubestimmung des Wolframschmelzpunktes.

2. Das Emissionsvermögen der Metalle ergab sich unabhängig von der Temperatur (bei Platin zwischen Zimmertemperatur und 1710°, bei Wolfram zwischen 2000 und 3200°):

Metall	Emissionsvermögen	
	$\lambda = 0,647$	$\lambda = 0,536$
Platin . . .	0,348	0,363
Wolfram . . .	0,49	0,49

3. Der Schmelzpunkt des Wolframs wurde zu 3370° C ermittelt.

¹⁾ I. Langmuir, Phys. Rev. **7**, 311, 1916, Anmerkung.

²⁾ M. Pirani und W. Alterthum, ZS. f. Elektrochem. **29**, 5, 1923.

Über die photochemische Umwandlung fluoreszierender Farbstofflösungen.

Von **Peter Pringsheim** in Berlin.

(Eingegangen am 30. April 1923.)

Ich habe in einer früheren Veröffentlichung¹⁾ darauf hingewiesen, daß das photochemische Äquivalentgesetz keine Geltung haben kann, wenn die absorbierte Strahlungsenergie von den absorbierenden, chemisch unverändert bleibenden Molekülen teilweise in der Form von Fluoreszenz wieder abgegeben wird. Die damals beschriebenen Versuche wurden von F. Weigert²⁾ als nicht beweisend abgelehnt, da diese wichtige Frage nur durch quantitative chemische Messungen und nicht durch solche bloß qualitativer Beobachtungen entschieden werden könne; und durch Hinweis auf eigene schon früher publizierte Untersuchungen glaubte er die von mir gezogenen Schlüsse als unzulässig nachweisen zu können. Nun muß zunächst zugegeben werden, daß die in der älteren Weigertschen Arbeit³⁾ mitgeteilten Beobachtungen, die mir vorher entgangen waren, bis zu einem gewissen Grade meine Versuche überflüssig gemacht hätten, insofern Weigert nämlich gezeigt hat, daß die photochemische Zersetzung einer Fluoresceinlösung durch die Konzentration des in der Lösung absorbierten Sauerstoffs bedingt wird, während diese auf die Fluoreszenzfähigkeit keinen Einfluß ausübt, daß also die beiden Prozesse nicht, wie Perrin⁴⁾ meinte, zwangsläufig miteinander gekoppelt sind. Im übrigen aber scheinen mir die Weigertschen Resultate nicht nur keineswegs gegen meine Deutung zu sprechen, sondern sie vielmehr durchaus zu unterstützen. Solange nämlich nicht gezeigt wird, daß die Fluoresceinlösung bei Anwesenheit von O_2 und je nach dessen Konzentration ein anderes Lichtabsorptionsvermögen besitzt als sonst, ist es ganz klar, daß von dem immer in gleicher Menge absorbierten Licht ein wesentlich durch den Sauerstoffgehalt bestimmter Teil für die chemische Reaktion verbraucht wird, daß also keinesfalls die sehr variable Anzahl der chemischen Elementarprozesse in einem einfachen Verhältnis

1) ZS. f. Phys. **10**, 176, 1922.

2) Ebenda, S. 349, 1922.

3) Nernst-Festschrift, S. 464. Halle 1912.

4) Ann. d. Phys. **10**, 133, 1918.

zu der immer gleichen Anzahl der absorbierten Lichtquanten stehen kann — aus dem einfachen Grunde, weil vermutlich eben nur ein sehr kleiner und überdies von zufälligen äußeren Verhältnissen abhängiger Teil der totalen aufgenommenen Lichtenergie zur Einleitung des chemischen Prozesses dient. Gerade weil man den anderweitigen Verbrauch der übrigen Lichtenergie in der Fluoreszenzemission verfolgen kann, genügen zu diesen Schlußfolgerungen hier einfache qualitative Versuche, während die genaue quantitative Messung der vermutlich sehr komplizierten photochemischen Reaktion äußerst schwierig sein dürfte. Inwiefern auch die teilweise Polarisierung des Fluoreszenzlichtes¹⁾ — so interessant ihre Entdeckung sonst sein mag — in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein könnte, ist nicht zu ersehen.

Es bleibt jedoch noch unbedingt notwendig, nachzuweisen, daß wirklich die photochemisch empfindliche Lösung sich nicht vor der unempfindlichen durch ein verändertes Lichtabsorptionsvermögen auszeichnet, und daß ferner für beide Wirkungen — Fluoreszenz und chemische Umwandlung — Licht der gleichen Wellenlänge in Betracht kommt. Dies schien zwar bei Verwendung von Glasoptik, die merkliche Intensität kurzwelliger Strahlung ausschloß, wahrscheinlich. Nachdem aber gezeigt worden ist, daß für Zinksulfid²⁾ und Borsäurephosphor³⁾ die spektrale Empfindlichkeitsverteilung beider Effekte ganz ungleich ist, war es doch wünschenswert, hier noch zuverlässigere Resultate zu erhalten.

Ich bediente mich für die Untersuchungen wieder der früher angegebenen Reaktion an alkalisch gemachten wässerigen Eosinlösungen. Während eine solche anfangs hellrote Lösung im konzentrierten Licht einer Bogenlampe relativ langsam ausbleicht, wobei sie gleichzeitig ihre Fluoreszenzfähigkeit verliert, wird sie, falls sie mit einer sehr geringen Menge Äthylalkohol versetzt ist, jetzt durch die Bestrahlung in der Durchsicht hellgelb und gewinnt um ein Vielfaches an Fluoreszenzfähigkeit. Abgesehen von der außerordentlichen Empfindlichkeit — die Verwandlung geht unter den beschriebenen Bedingungen in wenigen Sekunden vor sich — hat der zweite Umstand noch den besonderen Vorteil, daß — auch wenn bei größeren Flüssigkeitsmengen, von denen nur ein kleines Oberflächenelement von der Reaktion betroffen wird, sich nicht die ganze Lösung in der kurzen Zeit verfärbt — die betreffende Stelle sich nachher bei gleichmäßiger Erregung der ganzen Oberfläche mit schwachem Primärlicht

¹⁾ F. Weigert, l. c.

²⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) 68, 553, 1922.

³⁾ R. Tomaschek, Ebenda 67, 618, 1922.

als ein sehr viel hellerer Punkt klar von der Umgebung abhebt; verringert man durch Gelatinezusatz oder durch Verwendung von Glycerin an Stelle von Wasser als Lösungsmittel die Diffusionsgeschwindigkeit, so ist ein solcher heller Punkt noch lange Zeit nach Abschluß der intensiven Belichtung deutlich zu erkennen. Es wurde nun von der ursprünglichen Lösung I ($5 \cdot 10^{-3}$ g Eosin 5B, 1 g Ätzkali, 10 ccm Wasser) die eine Hälfte durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Proz. Alkohol lichtempfindlich gemacht (II). I und II wurden zunächst spektralphotometrisch in bezug auf ihre Absorptionsspektren miteinander verglichen. Es genügte dazu, die Lösungen in gleichen Trögen vor die beiden Spalthälften eines Spektralapparates¹⁾ zu bringen, in dem die beiden Spektren durch besonders vorteilhafte Anordnung des vor der einen Spalthälfte angebrachten totalreflektierenden Prismas in einer ganz scharfen Linie aneinandergrenzen. Waren die beiden Hälften durch entsprechende Einstellung der sie beleuchtenden Nernstlampen gleich hell gemacht, so blieben sie es auch auf ihrer ganzen Länge ohne Inanspruchnahme irgendwelcher Kompensationsvorrichtungen nach Einschaltung der Absorptionströge in den Strahlengang; d. h. die Absorptionsspektren von I und II mit der charakteristischen Bande, die sich von 460 bis $560 \mu\mu$ erstreckt — am kurzwelligen Ende flacher, im Grün steil abfallend —, sind ganz identisch. Ebenso ist in der Fluoreszenz, weder was Helligkeit noch was spektrale Energieverteilung betrifft, bei Erregung mit einer Nernstlampe irgend ein Unterschied zu erkennen. Als dritte Vergleichslösung wurde schließlich noch eine solche herangezogen, die bei gleicher Eosin- und Alkoholkonzentration wie II kein freies Alkali enthielt: auch sie unterschied sich optisch nicht von I und II, zeigte aber wieder nur die für I charakteristische langsame Ausbleichung im konzentrierten Bogenlicht.

Um ferner nachzuweisen, daß für den photochemischen Prozeß tatsächlich die gleichen Wellenlängen wirksam sind wie für die Fluoreszenz, und nicht etwa das durch die Glasoptik noch hindurchgelassene langwellige Ultraviolett, wurde zunächst in den Strahlengang des konzentrierten Bogenlichtes, ehe es auf das mit 0,1 ccm der Lösung II gefüllte Proberöhrchen fiel, ein Gelbfilter gebracht, das alles Licht mit Wellenlängen $< 480 \mu\mu$ vollkommen abschnitt: hierdurch wurde die chemische Umwandlung nur um wenig, etwa im Verhältnis, wie es der Schwächung der einfallenden Energie entsprach,

¹⁾ Dieser von Schmidt und Haensch konstruierte sehr lichtstarke Spektralapparat wurde mir von der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

verzögert, keineswegs aber aufgehoben. Ich habe früher¹⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß im Gegensatz zur Lumineszenzerregung die chemische Umwandlung in den hier behandelten Fällen durch hohe Konzentration der primären Strahlung begünstigt wird, und dies ist dann auch experimentell bestätigt worden²⁾. Wenn das dadurch erklärt werden sollte, daß für die chemische Reaktion die Aufnahme eines zweiten Lichtquants durch ein bereits einmal erregtes Molekül notwendig ist, dann war anzunehmen, daß dieser zweite Elektronenübergang durch die Absorption anderer — vermutlich niedrigeren — Frequenz als der erste, der Fluoreszenzerregung entsprechende hervorgerufen würde, daß also rein monochromatische Primärstrahlung chemisch nicht wirksam sein dürfte. Um ein Spektrum von möglichst großer Flächenhelligkeit zu erhalten, wurde der Bogen einer Heraeus'schen Punktlampe in natürlicher Größe auf einen Spalt abgebildet und von diesem durch ein lichtstarkes geradsichtiges Prisma ein Spektrum entworfen, dessen Linien als sehr helle Punkte von etwa $1 \times 0,5$ mm Ausdehnung auf der Oberfläche der in einem Troge enthaltenen alkalischen Eosin-Glycerinlösung erschienen. Von der Auftreffstelle der gelben Linien ging ohne wesentliche Fluoreszenz ein Lichtkegel durch die ganze Flüssigkeit hindurch, während der von der grünen Linie ausgehende Kegel dicht hinter dem Eintrittspunkt endete und helle Fluoreszenz aussandte. Bereits nach wenigen Minuten war, wie nach der oben beschriebenen Methode leicht erkannt werden konnte, die Lösung an der Auftreffstelle der grünen Linie chemisch umgewandelt. Der Prozeß kann also entgegen der ausgesprochenen Hypothese durch Licht einer einzigen Frequenz ausgelöst werden. Es ist natürlich möglich, daß gleichwohl in einem Molekül zwei aufeinanderfolgende Absorptionsakte vor sich gehen, indem die ja immer ziemlich breiten Absorptionsbanden des normalen und des einfach erregten Moleküls sich überschneiden — ähnlich wie z. B. nach Lenards Angaben die Erregungsverteilung eines unerregten und die Auslöschungsverteilung eines erregten Sulfidphosphors teilweise dem gleichen Spektralgebiet angehören. Es ist aber auch nicht die gleichfalls schon früher vorgeschlagene Erklärung von der Hand zu weisen, daß für die Einleitung des photochemischen Prozesses zwei dicht benachbarte Moleküle gleichzeitig erregt werden müssen, von denen dann das eine seine Energie etwa vermittelt eines Stoßes zweiter Art auf das andere abgeben mag.

¹⁾ Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 185. Berlin, Springer, 1921.

²⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **43**, 757, 1922. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **10**, 176, 1922.

Weigert meint, die Abhängigkeit der photochemischen Umwandlung von Farbstofflösungen von der Lichtdichte auf den von ihm konstatierten Einfluß der Sauerstoffkonzentration zurückführen zu können: die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Abwesenheit von Sauerstoff in dem von ihm untersuchten Fall gleich Null, erreicht mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Nach Weigert soll bei sehr hoher Lichtdichte an der betroffenen Stelle relativ rasch der Zustand optimaler O_2 -Konzentration erreicht werden, ohne daß eben wegen des schnellen Verlaufes aus der Umgebung durch Diffusion oder Konvektion neuer Sauerstoff nachgeliefert wird. Diese Deutung erscheint aber allzu qualitativ und hält genauerer Überlegung nicht stand. Und zwar trifft das für jede Versuchsanordnung, auch die von mir verwandte, zu, wird aber vielleicht besonders deutlich, wenn man den von Wood beschriebenen Versuch betrachtet: zwei genau gleiche mit gleichartiger Lösung gefüllte Gefäße werden über dieselbe Zeitstrecke hin mit der gleichen Gesamtintensität belichtet; das eine Mal aber ist die einfallende Strahlung gleichmäßig über die ganze Fläche der Flüssigkeit verteilt, das andere Mal ist sie auf einen ganz engen Kegel konzentriert. Am Schluß der Exposition (nach etwa einer Stunde) ist die erste Lösung praktisch unverändert, die zweite in ihrer ganzen Masse vollständig verfärbt: dies kann nur dadurch verursacht werden, daß die Farbstoffmoleküle im Lauf der Zeit durch Diffusion und Konvektion sämtlich in den Bereich des Lichtkegels gelangen; sicher bleiben dann nicht gleichzeitig in diesem kleinen Flüssigkeitsteilvolumen nur die von Anfang an darin enthaltenen Sauerstoffmoleküle ohne Nachschub isoliert erhalten.

Im übrigen spielt bei der von mir untersuchten chemischen Reaktion weder die Konzentration der Kalilauge noch des Alkohols, deren Anwesenheit notwendige Vorbedingung ist, eine ausschlaggebende Rolle. Insbesondere geht der Prozeß bei einem Alkoholgehalt von nur 1 Proz. ebenso vor sich wie in 96proz. Alkohol. Ganz ähnlich verhalten sich Lösungen in Propyl-, Methyl-, Amylalkohol sowie in Glycerin bei Anwesenheit von freiem Alkali, wenn schon die Absorptions- und Fluoreszenzbanden sich je nach dem Lösungsmittel spektral um einiges unterscheiden: immer — außer in der rein wässerigen Lösung — tritt bei konzentrierter Bestrahlung der Farbumschlag von Rot in Gelb unter gleichzeitiger starker Steigerung der Fluoreszenzfähigkeit ein. Die gleiche Umwandlung läßt sich, wie schon früher bemerkt, nicht durch bloße Erwärmung herbeiführen. Tetraiodfluoresceinnatrium verhält sich, abgesehen von den

durchgehend geringeren Lumineszenzintensitäten, genau wie Eosin (Tetrabromfluoresceinnatrium); Fluoresceinnatrium (Uranin) dagegen zeigt die hier beschriebenen Reaktionen nicht, sondern immer, auch in alkalischer Alkohollösung, nur das einfache Ausbleichen.

Zusammenfassung. Photochemisch hochempfindliche und relativ unempfindliche Eosinlösungen besitzen identisches Lichtabsorptions- und Fluoreszenzvermögen. In den empfindlichen Lösungen wird Fluoreszenz und chemische Reaktion durch Licht des gleichen Spektralgebietes ausgelöst, und zwar können beide Prozesse durch rein monochromatische Strahlung hervorgerufen werden. Es wird versucht, dies quantentheoretisch zu deuten; die von F. Weigert vorgeschlagene Erklärung wird zurückgewiesen.

Berlin, Phys. Institut der Universität, April 1923.

Über Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen.

Von H. G. Grimm und K. F. Herzfeld in München.

(Eingegangen am 23. März 1923.)

§ 1. Einleitung. Wenn man zwei geeignete Stoffe aus einer gemeinsamen Schmelze oder Lösung auskristallisieren läßt, so scheiden sich häufig die Komponenten nicht getrennt voneinander ab, sondern es bilden sich einheitliche Kristalle, die beide Stoffe enthalten, sogenannte Mischkristalle. Ihre Zusammensetzung läßt sich oft nur innerhalb gewisser Grenzen variieren, d. h. die Mischbarkeit der beiden Bestandteile ist beschränkt. Aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial¹⁾ geht hervor, daß die Mischbarkeit desto besser ist, je ähnlicher bei gleichem Kristallgittertypus der beiden Komponenten ihre Gitterabstände sind²⁾ und je höher die Temperatur ist.

Bei Zimmertemperatur liegen die für lückenlose Mischbarkeit zulässigen Differenzen der Gitterabstände um 5 Proz. herum, wenn es sich um binäre Salze gleichgebauter Ionen, z. B. um Alkalihalogenide, handelt.

Röntgenographische Untersuchungen von Vegard³⁾ haben gezeigt, daß sich bei der Bildung eines Mischkristalles von KBr und KCl ein einheitliches Gitter vom Kochsalztypus, also von der gleichen Art wie bei den reinen Salzen bildet, nur daß an Stelle von Cl^- nach den Zufallsgesetzen⁴⁾ Cl^- und Br^- auf das Gitter verteilt sind. Bei gleichzeitigem Ersatz beider Ionen dagegen, z. B. bei NaJ und RbCl⁵⁾, wären wohl ausgezeichnete Kombinationen anzunehmen.

In den beiden vorliegenden Mitteilungen wird versucht, einige der experimentell bekannten Eigenschaften der Mischkristalle von Alkalihalogeniden theoretisch abzuleiten, insbesondere die Gleichgewichtsbedingungen, die für die Mischbarkeit maßgebend sind. Zur Berechnung von irgendwelchen Gleichgewichten ist zunächst die Kenntnis der entsprechenden Wärmetönung nötig. Im allgemeinen muß diese einer Beobachtung entnommen werden; so muß man z. B. zur Berechnung

¹⁾ P. Groth, Chemische Kristallographie, Bd. I u. II.

²⁾ Näheres bei H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochem. 28, 79, 1922; ZS. f. Krist. 57, 574, 1923.

³⁾ L. Vegard, ZS. f. Phys. 5, 17, 1921.

⁴⁾ M. v. Laue, Ann. d. Phys. 56, 497, 1918.

⁵⁾ Die Mischbarkeit derartiger Substanzenpaare wird zurzeit von H. G. Grimm und E. Köstermann geprüft.

der Löslichkeit die Lösungswärme bestimmen. Im Fall der Mischkristallbildung ist jedoch die Mischungswärme oder Bildungswärme aus Größen berechenbar, die sich auf die reinen Komponenten beziehen. Es ist nämlich die Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt gleich der Differenz der Gitterenergien¹⁾ (d. h. der Bildungswärmen aus den gasförmigen Ionen) des Mischkristalls und der reinen Komponenten. Die Aufgabe besteht daher zunächst in der Berechnung der Gitterenergie des Mischkristalles.

§ 2. Die Berechnung der Bildungswärme der Mischkristalle. Wir beschränken uns auf den Fall, daß die im Kristall auftretenden Ionen gleiche Ladung tragen und die gleiche Zahl von Außenelektronen haben. Für diesen Fall sagt die Bornsche¹⁾ Theorie aus, daß die Gitterenergie nur mehr vom Gitterabstand abhängt, während es gleichgültig ist, welche speziellen Ionen in den Gitterpunkten sitzen. Es ist die Gitterenergie von N Paaren Kation-Anion

$$U = N \frac{e^2 \alpha}{r} \left(1 - \frac{1}{n'} \right), \quad (1)$$

worin α vom Gittertypus abhängt (Madelung'sches Potential), e die Ladung und n' die Potenz des Abstoßungspotentials bedeuten. Unter der Annahme, daß (1) auch für Mischkristalle gilt, sagt die Formel, daß der Unterschied zwischen den Gitterenergien von Mischkristall und reinen Komponenten nur durch die Unterschiede der Gitterabstände bedingt ist²⁾. Wenn die Bornsche Formel noch Zusatzglieder erfordern würde, so blieben alle unsere Rechnungen richtig, soweit jedes Ion diese Zusatzglieder in den Mischkristall mitbringt und nur die Änderung dieser Zusatzglieder mit r wäre zu berücksichtigen.

Die Frage ist nun, wie der Gitterabstand r des Mischkristalls sich aus den Gitterabständen a und b der reinen Komponenten 1 und 2 berechnet. Vegard schließt aus seinen Messungen, daß in einem Mischkristall aus x Molprozenten der Substanz 1 und $(1-x)$ Molprozenten der Substanz 2 der Gitterabstand durch

$$r = ax + b(1-x) \quad (2)$$

gegeben ist. Aus der allgemeinen Gittertheorie würde man ein anderes Resultat folgern, wenn man die Tatsache des einheitlichen Gitterabstandes einfach voraussetzt. Dann ist nämlich der Gitterabstand

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 13, 1913; K. Fajans, ebenda **20**, 529, 1919.

²⁾ Hierbei nehmen wir an, daß die Achsenverhältnisse ungeändert bleiben (z. B. im kubischen System).

definiert durch den Minimalwert der potentiellen Energie (Verschwinden der Kraft). Es ist für die reine Komponente 1

$$U_1 = \left(\frac{\alpha}{a} - \frac{\beta_1}{a^{n'}} \right) e^2,$$

worin β_1 die Stärke der abstoßenden Kräfte mißt. Die Ruhelage ist definiert durch

$$\frac{dU_1}{da} = - \left(\frac{\alpha}{a^2} - \frac{n'\beta_1}{a^{n'+1}} \right) e^2 = 0$$

oder

$$a^{n'-1} = \frac{n'\beta_1}{\alpha}$$

und entsprechend für Substanz 2:

$$b^{n'-1} = \frac{n'\beta_2}{\alpha}.$$

Für den Mischkristall gilt:

$$U = \left(\frac{\alpha}{r} - x \frac{\beta_1}{r^{n'}} - (1-x) \frac{\beta_2}{r^{n'}} \right) e^2$$

$$U = \left(\frac{\alpha}{r} - \alpha \frac{x a^{n'-1} + (1-x) b^{n'-1}}{n' r^{n'}} \right) e^2$$

und $\frac{dU}{dr} = 0$ ergibt:

$$r^{n'-1} = x a^{n'-1} + (1-x) b^{n'-1} = b^{n'-1} + (a^{n'-1} - b^{n'-1}) x \quad (3)$$

Nach Vegard sollte nun $n' - 1 = 1$ sein, während die Gittertheorie 8 erwarten ließe.

Aus seinen Messungen ergibt sich jedoch (2) nicht bündig, denn wenn man annimmt, daß er die Lage seiner Linien auf dem Film auf 0,1 mm auszumessen vermag, so ergibt sich eine Genauigkeit von 2 Prom. für die Gitterabstände, und innerhalb dieser Fehlergrenze vermag auch (3) mit $n' = 9$ die Vegardschen Messungen gerade noch wiederzugeben. Aus

$$r^8 = b^8 + (a^8 - b^8) x \quad (4)$$

folgt nämlich für den Mischkristall aus 50 Proz. KBr und 50 Proz. KCl $r = 3,228 \cdot 10^{-8}$ cm gegen Vegards Angabe $3,2211 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir werden weiter unten, namentlich in der folgenden Arbeit, sehen, daß (2) und (4) nach entgegengesetzten Seiten von der Erfahrung abweichen. Wir werden daher weiter mit der allgemeinen Formel

$$r^n = a^n x + b^n (1-x) = b^n + (a^n - b^n) x = b^n (1 + \gamma_n x), \quad (5)$$

worin

$$\gamma_n = \frac{a^n}{b^n} - 1,$$

rechnen und werden finden, daß $n = 3$ der Erfahrung am nächsten zu kommen scheint. Nun bedeutet $n = 3$

$$r^3 = a^3x + b^3(1 - x)$$

einfach die Additivität der Molekular- bzw. der spezifischen Volumina, welch letztere Tatsache schon lange behauptet wurde¹⁾. Sieht man aber genauer zu, so ist der Beweis leider nicht so streng, wie es erwünscht wäre: Retgers²⁾ hat sich mit der Frage eingehend beschäftigt und gezeigt, daß die spezifischen Volumina der Mischkristalle von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ sowie von K- und Tl-Alaun und anderen Substanzpaaren mit großer Genauigkeit proportional den Gewichtsprozenten gehen. Nun ist aber die Differenz der spezifischen Volumina der reinen Komponenten im wesentlichen der Differenz der Molekulargewichte zuzuschreiben, während die Molekulare volumina sich sehr viel weniger unterscheiden und sich auch nur wenig unterscheiden dürfen, damit die Mischkristalle bei tiefer Temperatur bestehen können. Trägt man also die Molekulare volumina gegen die Molekularprocente auf, so erhält man eine nahezu horizontale Linie, und die Frage, ob diese eine Gerade ist, erfordert eine viel höhere Meßgenauigkeit, d. h., uns interessieren viel geringere Abweichungen von der Geraden als Retgers. Rechnen wir das Beispiel $K_2SO_4 + (NO_4)_2SO_4$ in Molekulare volumina um, so ergibt sich Tabelle 1.

Tabelle 1.

Molprocente K_2SO_4	Molvolumen gefunden	Molvolumen berechnet	
		$n = 2$	$n = 3$
100	65,40	—	—
95,11	66,85	65,84	65,85
89,31	66,00	66,34	66,33
82,79	67,60	66,93	66,96
77,03	67,18	67,44	67,48
74,58	67,40	67,65	67,70
67,84	68,62	68,27	68,31
64,68	68,60	68,55	68,60
50,48	70,10	69,84	69,88
28,70	72,02	71,81	71,85
13,16	73,1	73,22	73,26
0	74,45	—	—

Man sieht, daß man die Genauigkeit der Messung mindestens um eine Zehnerpotenz weiter treiben müßte, um zwischen benachbarten Potenzen unterscheiden zu können.

¹⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 126. Stuttgart 1921.

²⁾ J. Retgers, ZS. f. phys. Chem. 3, 497, 1889.

§ 3. Vergleich der theoretischen Werte der Bildungswärmen der Mischkristalle mit der Erfahrung. Die experimentellen Daten über die Mischungswärme von Mischkristallen wurden dadurch gewonnen, daß man die Mischkristalle durch Zusammenschmelzen bei höherer Temperatur herstellte, dann abschreckte, um ihren Zerfall zu verhüten und ihre Lösungswärme bestimmte¹⁾. Die Differenz derselben gegen die Lösungswärme eines gleich zusammengesetzten mechanischen Gemenges ergibt die bei der Mischkristallbildung verbrauchte Wärme.

Theoretisch gehen wir folgendermaßen vor: Es ist die Gitterenergie der reinen Komponente gleich $\frac{u_0}{a}$ und $\frac{u_0}{b}$, wenn man

$$Ne^2\alpha\left(1 - \frac{1}{n'}\right) = u_0$$

setzt. Die des Mischkristalls ist

$$\frac{u_0}{r} = \frac{u_0}{b(1 + \gamma_n x)^{1/n}}. \quad (6)$$

Daraus ergibt sich die Bildungswärme des Mischkristalls Q zu

$$Q = b(1 + \gamma_n x)^{1/n} - x \frac{u_0}{a} - (1-x) \frac{u_0}{b}, \quad (7)$$

bezogen auf 1 Mol des gemeinsamen Ions. Hierin muß man für die Gitterenergien der reinen Komponenten aus den eingangs besprochenen Gründen die theoretischen Werte nehmen²⁾. Mit (7) und den Werten $n = 1, 2, 3, 4, 8$ wurde für einige Mischkristalle, bei denen die Mischungswärmen bekannt sind, diese Größe berechnet und in Tabelle 2 mit den gemessenen Werten verglichen³⁾.

Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Q -Werten zeigt, daß bei Mischkristallen, deren Komponenten ziemlich verschiedene Gitterabstände haben (die Paare NaCl und KCl; NaBr und KBr; KCl und KJ), die Übereinstimmung am besten für $n \sim 3$ ist. Bei Substanzpaaren mit sehr ähnlichen Gitterabständen (KCl und KBr) scheint die Übereinstimmung zwischen $Q_{\text{ber.}}$ und $Q_{\text{gem.}}$ am besten für ein n zwischen 4 und 8 oder ein noch größerer zu sein, doch sprechen hiergegen die Resultate der folgenden Arbeit. Es ist auch auffällig, daß nach den experimentellen Daten die Mischungswärme für einen

¹⁾ N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, ZS. f. anorg. Chem. **52**, 186, 1907; J. B. Wrzesnewsky, ZS. f. anorg. Chem. **74**, 95, 1912; W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 8, 1882.

²⁾ H. G. Grimm, ZS. für phys. Chem. **102**, 505, 1922.

³⁾ Die benutzten Gitterabstände sind bei K. Fajans und H. Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 306, 1920, zusammengestellt.

Tabelle 2.

Mischkristall	x	Q gemessen kcal	Q berechnet		
			n	$(1 + \gamma n x)^{1/n}$	kcal
KCl, KBr ¹⁾	0,25	— 0,55	1	1,012 ³	— 0,08
			2	1,012 ⁵	— 0,1
			3	1,012 ⁷	— 0,14
			4	1,012 ⁹	— 0,18
			8	1,013 ⁹	— 0,3
	0,5	— 0,82	1	1,025	— 0,17
			2	1,024 ⁸	— 0,14
			3	1,025 ²	— 0,19
			4	1,025 ⁴	— 0,23
			8	1,026 ⁵	— 0,40
	0,75	— 0,80	1	1,037	— 0,1
			2	1,037	— 0,1
			3	1,037 ²	— 0,14
			4	1,037 ⁴	— 0,18
			8	1,038 ²	— 0,3
KCl, KJ	0,1	— 0,44	1	1,012 ³	— 0,18
			2	1,018 ⁰	— 0,29
			3	1,018 ⁷	— 0,40*
			4	1,014 ⁵	— 0,53
			8	1,018 ⁰	— 1,1
	0,5	— 0,6	1	1,061 ⁶	— 0,55*
			2	1,063 ⁴	— 0,81
			3	1,065 ²	— 1,07
			4	1,067	— 1,32
			8	1,073 ⁷	— 2,64
	0,9	— 0,34	1	1,110 ⁰	— 0,26
			2	1,111 ⁵	— 0,35*
			3	1,112 ¹	— 0,42
			4	1,112 ⁷	— 0,49
			8	1,114 ⁵	— 0,74
KBr, KJ	0,25	— 0,50	1	1,017 ⁹	— 0,23
			2	1,018 ¹	— 0,27
			3	1,018 ⁶	— 0,34
			4	1,019 ¹	— 0,41*
			8	1,021 ¹	— 0,71
	0,5	— 0,63	1	1,035 ⁹	— 0,28
			2	1,036 ⁰	— 0,29
			3	1,036 ⁶	— 0,38
			4	1,037 ²	— 0,46
			8	1,039 ⁵	— 0,81*
	0,75	— 0,50	1	1,053 ⁹	— 0,29
			2	1,053 ⁵	— 0,24
			3	1,053 ⁹	— 0,29
			4	1,054 ⁴	— 0,36
			8	1,056	— 0,58*

1) J. B. Wrzesnewsky, ZS. f. anorg. Chem. **74**, 95, 1912.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Mischkristall	x	Q gemessen kcal	Q berechnet		
			n	$(1 + \gamma_n x)^{1/n}$	kcal
NaCl, KCl ¹⁾	0,5	— 1,046	1	1,057	— 0,5
			2	1,059	— 0,8
			3	1,060 ⁵	— 1,0*
			4	1,062	— 1,3
			8	1,068	— 2,2
NaBr, KBr ²⁾	0,5	— 0,713	1	1,052 ³	— 0,41
			2	1,053 ⁶	— 0,61
			3	1,054 ⁹	— 0,81*
			4	1,056 ²	— 1,0
			8	1,061 ²	— 1,8

Bei den mit * bezeichneten Werten ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten am besten.

Mischkristall von KCl, KBr, dessen Komponenten eine Gitterabstandsdifferenz von nur 5 Proz. haben, größer sein sollte als die eines Mischkristalls von KCl und KJ, deren Gitterabstände um 12,3 Proz. differieren. Eine endgültige Entscheidung über die Wahl des Exponenten n in Formel (5) ist jedenfalls durch Tabelle 2 noch nicht zu treffen. Es bleibt aber sehr bemerkenswert, daß sowohl unsere Formel (7) wie auch die Messungen stets negative Bildungswärmen liefern, die Mischkristallbildung also als endothermen Prozeß erweisen. Aus dieser negativen Bildungswärme ist zu schließen, daß jeder Mischkristall (mit nicht genau identischen Gitterabständen der reinen Komponenten) bei sinkender Temperatur zerfallen muß.

Zusammenfassung. Durch Anwendung der Kristallgittertheorie von Born und Landé auf Mischkristalle kann man ihre Bildungswärme berechnen, wenn man ihren Gitterabstand kennt. Diese Bildungswärmen sind klein und ihr negatives Vorzeichen läßt den Zerfall der Mischkristalle mit sinkender Temperatur verstehen. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Daten dann am besten überein, wenn man die empirische Regel von der Additivität der Molekularvolumina bei der Mischkristallbildung zur Berechnung der Gitterabstände zugrunde legt.

München, März 1923.

Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wissenschaften, phys.-chem. Abtlg.

¹⁾ N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, ZS. f. anorg. Chem. **52**, 186, 1907.

²⁾ W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 8, 1882.

Zur Thermodynamik der Mischkristallbildung.

Von **K. F. Herzfeld** in München.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1923.)

§ 1. Die thermodynamischen Funktionen des Mischkristalls. Den Energieinhalt eines Mischkristalls haben wir in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ berechnet. Als nächstes brauchen wir die Entropie desselben. Diese läßt sich ihrer statistischen Bedeutung nach aus zwei Summanden zusammensetzen. Der erste rührt davon her, daß man die Teilchen untereinander Platz tauschen lassen kann (Anordnungsstatistik), der zweite von der spezifischen Wärme, d. h. hier im wesentlichen von den Verhältnissen bei der Schwingung ohne Platzwechsel.

a) Den Teil der Entropie, der von der Möglichkeit herrührt, die Teilchen verschiedener Art verschieden anordnen zu können und der bei verdünnten Lösungen allein von der Konzentration abhängt, erhält man folgendermaßen²⁾. Es seien N_1 Teilchen der einen, N_2 der anderen Art vorhanden (das gemeinsame Ion zählt nicht mit, weil es mit solchen anderen Vorzeichen seinen Platz nicht vertauschen kann und daher nur eine Anordnung desselben möglich ist).

Dann sind $N_1 + N_2$ Plätze vorhanden, die Zahl aller möglichen Vertauschungen ist $(N_1 + N_2)!$. Da aber Vertauschungen von Teilchen 1 unter sich nichts neues ergeben, so sind immer je $N_1!$ solcher Anordnungen untereinander gleich, ebenso $N_2!$, die nur durch Vertauschungen der Teilchen zweiter Art unter sich entstehen. Die Zahl der untereinander wirklich verschiedenen Anordnungen ist daher

$$\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!},$$

während es im reinen Kristall nur eine $\left(= \frac{N!}{N!}\right)$ wesentliche Anordnung gibt. Die Entropieänderung bei der Mischkristallbildung, die von der vermehrten Zahl Anordnungen herrührt, ist daher

$$k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} - k \ln \frac{N_1!}{N_1!} - k \ln \frac{N_2!}{N_2!} = k \ln (N_1 + N_2)! - k \ln N_1! - k \ln N_2! \quad (8)$$

¹⁾ Die Formeln beider Arbeiten sind fortlaufend nummeriert.

²⁾ O. Stern, Ann. d. Phys. **49**, 823, 1916.

Mit Anwendung der Stirlingschen Näherungsformel ergibt sich mit

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

$$k(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - kN_1 \ln N_1 - kN_2 \ln N_2 = -k[N_1 \ln x + N_2 \ln(1-x)]. \quad (9)$$

b) Der von der spezifischen Wärme abhängige Bestandteil ergibt sich für so hohe Temperaturen, daß die klassische Mechanik gilt, pro zweiatomiges Molekül zu ¹⁾

$$+ 6k \ln \frac{T}{\beta \tilde{v}} + 6k, \quad (10)$$

wo \tilde{v} das geometrische Mittel aus allen Schwingungszahlen ist. Es gilt nun den Unterschied von \tilde{v} bzw. $(N_1 + N_2) \ln \tilde{v}$ gegen die entsprechenden Größen $N_1 \ln \tilde{v}_1 + N_2 \ln \tilde{v}_2$ für die reinen Komponenten zu untersuchen. Wir denken uns also zuerst die beiden reinen Stücke nebeneinander, dann möge die Diffusion eintreten. Dann haben wir zwei Wirkungen zu unterscheiden.

α) Die Wirkung, die dadurch entsteht, daß wir uns die Einzelkristalle auf den neuen Gitterabstand r gedehnt bzw. komprimiert denken.

Wir setzen nun

$$\tilde{v}_1^1 = \tilde{v}_1 \left(\frac{a}{r} \right)^{\frac{A}{6}} \quad \tilde{v}_2^1 = \tilde{v}_2 \left(\frac{b}{r} \right)^{\frac{A}{6}}.$$

Es wird dann

$$N_1 \ln \tilde{v}_1^1 + N_2 \ln \tilde{v}_2^1 = N_1 \ln \tilde{v}_1 + N_2 \ln \tilde{v}_2 + N_1 \frac{A}{6} \ln \frac{a}{b} + (N_1 + N_2) \frac{A}{6} \ln \frac{b}{r} \quad (11)$$

Aus der Gittertheorie würde nun folgen, daß die rücktreibende Kraft proportional

$$\left(\frac{1}{r} \right)^3,$$

die Schwingungszahl aber proportional der Wurzel aus der rücktreibenden Kraft, d. h.

$$\frac{A}{6} = \frac{3}{2}. \quad (12)$$

Wieweit dies mit der Erfahrung stimmt, wird sofort besprochen werden.

β) Die Wirkung der veränderten Anordnung (zuerst sind die beiden Ionenarten in getrennten Teilen des Gebietes, dann unregelmäßig untereinander gemischt). Aus Rechnungen von Stern¹⁾ folgt, daß hierdurch keine Änderung von \tilde{v} bedingt ist, wenn man folgende Annahmen macht: Zwischen den Atomen wirken erstens (Coulombsche)

¹⁾ O. Stern, Ann. d. Phys. 51, 237, 1916.

Kräfte, die von der Art des Ions überhaupt unabhängig sind und nur von Ladung und Abstand abhängen, also bei der Vertauschung unverändert bleiben, zweitens Kräfte, die nur zwischen je zwei benachbarten Ionen wirken, also ihrer Stärke nach unverändert bleiben und nur ihren Platz wechseln, wenn man zwei verschiedene Ionen eines Vorzeichens miteinander vertauscht und das gemeinsame Ion des anderen Vorzeichens festhält. Dann kommt eine Änderung der Anordnung darauf hinaus, daß die Numerierung der Teilchen in den Sternschen Formeln (l. c., S. 239) geändert wird, was unter den oben angeführten Bedingungen den Wert von \tilde{v} ungeändert läßt. Es bleibt also das geometrische Mittel aller ν unverändert, d. h.

$$\tilde{v}^{N_1 + N_2} = \tilde{v}'_1^{N_1} + \tilde{v}'_2^{N_2}. \quad (13)$$

Man erhält also

$$6(N_1 + N_2) \ln \tilde{v} = 6N_1 \ln \tilde{v}_1 + 6N_2 \ln \tilde{v}_2 + N_1 A \ln \frac{a}{b} - (N_1 + N_2) \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n x). \quad (14)$$

Die spezifische Wärme von Mischkristallen ist nur in einer unveröffentlichten Arbeit von Neumeier[†] untersucht. Nach den Angaben Gehlhoffs¹⁾ fand er für Mischkristalle aus NaCl und TlCl bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme nach der Mischungsregel. Würde das strenge gelten, so wären im Kristall im wesentlichen unverändert $3N_1$ Schwingungen ν_1 und $3N_2$ Schwingungen ν_2 vorhanden, d. h. A wäre Null. Damit sich aber bei tiefer Temperatur überhaupt Mischkristalle bilden, muß a nahe gleich b , d. h. die letzten beiden Glieder von (14) auch bei Gültigkeit von (12) sehr klein sein, so daß wir aus den Messungen nichts sicheres über A aussagen können und (14) der Wirklichkeit entsprechen kann [für den Fall NaCl—TlCl ist nach diesem Gesichtspunkt der Unterschied der Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 wesentlich durch die Atomgewichtsunterschiede bedingt, während die Kräfte nahe gleich sind. Tatsächlich ist \tilde{v}_1 für NaCl²⁾ $\sim \sqrt{192.96} \sim 135$, ν_2 für TlCl³⁾ ~ 287 , das gibt das Verhältnis 2,12; die Wurzel aus dem Verhältnis der Molekulargewichte ist 2,025]. Die Versuchsergebnisse von Neumeier beweisen also die Richtigkeit unserer Aussage β), ohne über α) etwas entscheiden zu können.

Wir können nun die freie Energie $F = U - TS$ berechnen; auf den Unterschied, der durch Konstanthaltung von Volum oder Druck

¹⁾ G. Gehlhoff, Pphys. ZS. **18**, 153, 1917.

²⁾ F. Pollitzer, ZS. f. Elektrochem. **13**, 513, 1913.

³⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 365, 1911.

bedingt wird, braucht man bei normalem Druck für kondensierte Körper nicht zu achten, doch wäre seine Berücksichtigung durch den Ausdruck $p v = 2 p (N_1 + N_2) r^3 = 2 p (N_1 + N_2) b^3 (1 + \gamma_n x)^{3/n}$ leicht.

Wir dividieren zweckmäßig die freie Energie durch $-kT$, benutzen also die (mit der Loschmidtschen Zahl N_0 multiplizierte) Plancksche Funktion Φ und erhalten¹⁾

$$N_0 \Phi = -\frac{F}{kT} = -\frac{U}{kT} + \frac{S}{k} = (N_1 + N_2) \frac{u_0}{b k T (1 + \gamma_n x)^{1/n}} \\ + (N_1 + N_2) \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n x) - N_1 \ln x - N_2 \ln(1 - x) - N_1 A \ln \frac{a}{b} \\ - 6 N_1 \ln \frac{\beta v_1}{T} - 6 N_2 \ln \frac{\beta v_2}{T}, \quad (15)$$

während für die reinen Komponenten die entsprechenden Größen lauten

$$N_0 \Phi_1 = N_1 \frac{u_0}{b k T} \frac{b}{a} - 6 N_1 \ln \frac{\beta v_1}{T}, \quad N_0 \Phi_2 = N_2 \frac{u_0}{b k T} - 6 N_2 \ln \frac{\beta v_2}{T}. \quad (16)$$

Für Gleichgewichtsfragen kommt es nun auf die sogenannten thermodynamischen Potentiale an, definiert durch

$$\mu_s = N_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N_s} \cdot (-kT). \quad (17)$$

Diese müssen im Gleichgewicht für jeden Stoff in allen Phasen gleich sein, denn nur dann ergibt die Umsetzung, die in dem Übergang einer kleinen Stoffmenge in eine andere Phase besteht, keine Änderung der freien Energie.

Wir bekommen

$$-\frac{\mu_1}{kT} = N_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N_1} = \frac{u_0}{b k T} \frac{1}{(1 + \gamma_n x)^{1/n}} \left[1 - \frac{\gamma_n}{n} \frac{1 - x}{1 + \gamma_n x} \right] \\ + \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n x) + \frac{A}{n} \gamma_n \frac{1 - x}{1 + \gamma_n x} - A \ln \frac{a}{b} - \ln x - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_1}{T}, \quad (18)$$

$$-\frac{\mu_2}{kT} = N_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} = \frac{u_0}{b k T} \frac{1}{(1 + \gamma_n x)^{1/n}} \left[1 + \frac{\gamma_n x}{n(1 + \gamma_n x)} \right] \\ + \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n x) - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n x}{1 + \gamma_n x} - \ln(1 - x) - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_2}{T}. \quad (19)$$

Für die reinen Komponenten sind die entsprechenden Größen

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\mu_1^0}{kT} &= N_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} = \frac{u_0}{b k T} \frac{b}{a} - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_1}{T} \\ -\frac{\mu_2^0}{kT} &= N_0 \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} = \frac{u_0}{b k T} - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_2}{T} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

¹⁾ Das Glied $6 k$ in (10) hebt sich gegen das in U steckende $6 k T$ weg.

§ 2. Allgemeines über Mischbarkeit. Wenn man die Abhängigkeit der Mischbarkeit zweier Substanzen von der Temperatur darstellen will, so pflegt man eine Figur nach der Art von Fig. 1 zu zeichnen. Diese sagt folgendes aus: Beobachtet man bei einer bestimmten Temperatur, d. h. zieht man eine Horizontale, und gibt die Bruttozusammensetzung des Gemisches vor, so sind zwei Fälle zu

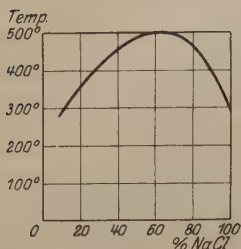


Fig. 1.

unterscheiden: Liegt die Zusammensetzung auf der Temperaturhorizontalen außerhalb des von der gezeichneten Kurve eingeschlossenen Gebietes, so existiert ein einheitlicher Mischkristall der gewünschten Zusammensetzung. Liegt sie dagegen innerhalb, so sind gleichzeitig zwei Arten von Mischkristallen vorhanden, deren Zusammensetzung den beiden Schnittpunkten der Kurve mit der Temperaturhorizontalen entspricht, während es keine einheitlichen

Mischkristalle mit einer zwischen beiden liegenden Zusammensetzung gibt. Die „Mischungslücke“ wird mit steigender Temperatur enger und oberhalb der kritischen Temperatur T_k , die dem Kurvenmaximum (Zusammensetzung x_k) entspricht, sind die beiden Komponenten unbegrenzt mischbar.

Bei gegebener Temperatur sind die beiden gesättigten Mischkristalle in bezug auf beide Komponenten miteinander im Gleichgewicht, haben also sowohl gleiches μ_1 wie μ_2 . Unterscheiden wir die beiden Mischkristalle durch Akzente, so gilt

$$\mu_1(T, x') = \mu_1(T, x'')$$

$$\mu_2(T, x') = \mu_2(T, x'').$$

Diese Gleichungen ergeben x' bzw. x'' als Funktion von T , d. h. die verlangte Kurve. Nun sind die μ recht komplizierte Funktionen von x , wir werden daher nur in denjenigen Gebieten die Diskussion vornehmen, wo es leicht durchzuführen ist, nämlich am kritischen Punkt und bei so tiefen Temperaturen, daß jeder gesättigte Mischkristall fast nur aus einer Komponente besteht, d. h. verdünnte Lösungen vorliegen, wobei wir aber genauer rechnen können als es in der Theorie der verdünnten Lösungen üblich ist, insofern wir die zweite Ordnung kleiner Größen noch beibehalten.

§ 3. Der kritische Entmischungspunkt. Kritische Punkte sind allgemein dadurch definiert, daß in ihnen der erste und zweite Differentialquotient des Potentials nach der Zusammensetzung verschwindet. Hierbei ist es gleichgültig, ob man μ_1 oder μ_2 nimmt,

wie man sich durch Einsetzen der Definition von μ oder nach der bekannten Gleichung

$$x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0$$

leicht überzeugt. Wir benutzen μ_1 und erhalten

$$-\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_k = + \frac{\gamma_n^2}{n} \frac{n+1}{n} \frac{u_0}{bkT_k} \frac{1-x_k}{(1+\gamma_n x_k)^{\frac{2n+1}{n}}} - \frac{A}{n} \gamma_n^2 \frac{1-x_k}{(1+\gamma_n x_k)^2} - \frac{1}{x_k} = 0 \quad (21)$$

$$-\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} \right)_k = + \frac{\gamma_n^2}{n} \frac{n+1}{n} \frac{u_0}{bkT_k} \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^{\frac{2n+1}{n}}} \left[1 + \gamma_n \frac{2n+1}{n} \frac{1-x_k}{1+\gamma_n x_k} \right] - \frac{A}{n} \gamma_n^3 \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^2} \left[1 + 2\gamma_n \frac{1-x_k}{1+\gamma_n x_k} \right] + \frac{1}{x_k^2} = 0. \quad (22)$$

Elimination ergibt die beiden Gleichungen

$$1 - 2x_k - \gamma x_k = -\frac{\gamma}{n} x_k (x_k - 1) + \frac{A \gamma_n^3 x_k^2 (1-x_k)^2}{n^2 (1+\gamma_n x_k)^2},$$

$$\frac{n+1}{n^2} \frac{u_0}{bkT_k} = \frac{(1+\gamma_n x_k)^{\frac{2n+1}{n}}}{\gamma_n^2 (1-x_k)} \frac{1}{x_k} + \frac{A}{n} (1+\gamma_n x_k)^{1/n}.$$

Wenn $\frac{\gamma_n}{n}$ genügend klein ist, schreibt man am besten

$$x_k = \frac{1 + \frac{\gamma_n}{n} x_k^2 - A \frac{\gamma_n^3}{n^2} \frac{x_k^2 (1-x_k)^2}{(1+\gamma_n x_k)^2}}{2 + \gamma_n \frac{n+1}{n}}. \quad (23)$$

Man sieht, daß x_k in der Nähe von $1/2$ liegt, aber stets kleiner ist, d. h. am kritischen Punkt enthält der Mischkristall mehr von der Komponente mit kleinerem Gitterabstand. Im allgemeinen führt die Rechnung nach dieser Formel schnell zum Ziel. Hat man x_k berechnet, so folgt die kritische Temperatur zu

$$T_k = \gamma_n^2 \frac{n+1}{n^2} \frac{u_0}{bk} \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^2} + \frac{A}{n} \gamma_n^2 \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^{1/n}}. \quad (24)$$

Für Zahlenrechnungen ist es bequem, $\frac{T_k}{300}$ und $\frac{b}{3}$ (b in 10^{-8} cm) einzuführen; man erhält dann für ein Gitter vom Steinsalztypus und $n' = 9$

$$\frac{T_k}{300} = \frac{n+1}{n} \frac{\gamma_n^2}{n} \frac{294}{b} \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^2} + \frac{A}{n} \gamma_n^2 \frac{1}{(1+\gamma_n x_k)^{1/n}}. \quad (24')$$

Für andere Gittertypen hat man mit dem Verhältnis der Madelung'schen Potentiale, bei höheren Wertigkeiten und unverändertem Gittertypus (z. B. CaO) mit dem Quadrat der Wertigkeit, bei anderen Abstoßungspotentialen (z. B. Ag—Tl-Mischkristallen) mit einem nach (1) zu berechnenden Faktor zu multiplizieren.

Zum Vergleich mit der Erfahrung wollen wir A seinen theoretischen Wert 9 geben.

Es scheint nur das System KClNaCl genauer untersucht zu sein. Wir wollen, wie in der ersten Arbeit, verschiedene n -Werte durchrechnen und entnehmen γ_n den dortigen Tabellen.

KClNaCl.						
	$n = 1$	2	3	4	8	
x_k ber.	46	43	40	38	28 Proz.	x_k gem. ~ 40 Proz.
T_k ber.	513	560	991	1150	2083 ⁰ abs.	T_k gem. 673 ¹⁾ , 773 ²⁾ .

Es sei bemerkt, daß die Zahlwerte von T_k stark, die von x_k für nicht zu großen, sehr wenig von A abhängen; für $A = 33$ [= $3(8+3)$] folgt für die vier ersten Zahlen der unteren Zeile 240, 516, 561, 513. Der Vergleich mit der Erfahrung spricht entschieden gegen $n = 1$ und $n = 8$, während für die Zwischenwerte hier eine eindeutige Entscheidung nicht möglich ist, doch ist der Wert $n = 3$ in erträglicher Übereinstimmung mit den Messungen.

Wir geben im folgenden (Fig. 2 und 3) für $b = 3 \cdot 10^{-8}$, einwertigen Steinsalztypus und $A = 9$ Kurven von x_k und T_k als Funktion von $\gamma_1 = \frac{a-b}{b}$, dem relativen Gitterabstandunterschied; anderen b -Werten, Gittertypen und Ladungen entspricht eine Multiplikation der Temperatur mit einer Zahl, deren Berechnung schon besprochen ist, während die x_k Werte ungeändert bleiben.

Daß eine bestimmte Temperatur, sei es die des kritischen Entmischungspunktes, sei es eine solche, die (im folgenden § 4) zu einer bestimmten Konzentration des gesättigten Mischkristalls gehört, bei gegebenem Verhältnis der Gitterabstände umgekehrt proportional den Absolutwerten ist, d. h. die entsprechende Entmischungstemperatur desto tiefer liegt, je größer die absoluten Gitterabstände sind, ist der Grund für die bekannte Tatsache, daß sich Salze desto leichter mischen, je größer „die „Moleküle“ sind.

Es würde also die Entmischungstemperatur für das Paar KF—RbF um etwa 22 Proz. höher liegen als bei dem Paar KBr—KJ, weil der

¹⁾ N. S. Kurnakow u. S. F. Zvezdovskij, l. c.

²⁾ R. Nacken, Berl. Ber. 1918, S. 192.

Gitterabstand des KBr um 22 Proz. größer ist als der des KF, obwohl die relativen Gitterabstandsdifferenzen innerhalb der Paare (7,5 Proz. für das erste, 7,1 Proz. für das zweite) nahe gleich sind.

Wenn wir nun die Kurven ansehen, so ergibt sich, daß bei Zimmertemperatur für folgende γ_1 der kritische Entmischungspunkt liegt (das

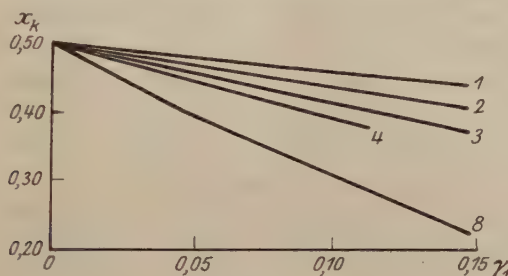


Fig. 2.

bedeutet, daß Salzpaare mit kleineren relativen Gitterabstandsdifferenzen noch bei Zimmertemperatur in allen Verhältnissen mischbar sind):

$n = 1$	2	3	4	8
$\gamma_1 = 8,6$	7,0	6,2	5,5	4,1 Proz.,

wobei diese Zahlen durch von $3 \cdot 10^{-8}$ cm verschiedene Absolutwerte so geändert werden, daß größere Absolutwerte auch größere relative Differenzen zulassen. Nun weiß man, daß alle Chloride und Bromide von Alkalisalzen in allen Verhältnissen bei höheren Temperaturen mischbar sind. Der relative größte Abstand liegt bei dem Paar NaCl—NaBr mit $\gamma_1 = 5,9$ vor (die Verkleinerung des Absolutbetrages von 3 auf $2,816 \cdot 10^{-8}$ cm für NaCl bedeutet eine Verkleinerung der Temperatur um 20°). Man sieht, daß dieses Paar für $4 \leq n \leq 8$

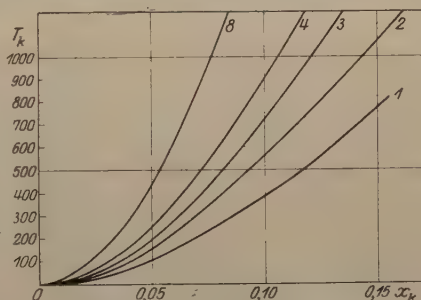


Fig. 3.

bei Zimmertemperatur schon eine Mischungslücke zeigen müßte und die genaue Stelle, wo diese auftritt, über den Exponenten scharf entscheidet, wenn wir die Genauigkeit unserer Theorie so hoch einschätzen. Tatsächlich ist nach Schobert¹⁾ bei 60° C. vollständige Mischbarkeit vorhanden, bei tieferen Temperaturen läßt sich die Frage bei Kristallisation aus wässrigen Lösungen infolge Hydratbildung

¹⁾ E. Schobert, Diss. Leipzig 1912.

nicht entscheiden. Während Fock bei KCl—KBr die vollständige Mischbarkeit behauptet, gibt Wrzesnewskey Beobachtungen an, die auf Entmischung deuten. Vielleicht sind diese Widersprüche eben damit zu erklären, daß der kritische Entmischungspunkt bei Zimmertemperatur liegt ($n < 4$). Neue Versuche müssen hier entscheiden. Ferner weiß man, daß die Kalium- und Rubidiums Salze in allen Verhältnissen mischbar sind, doch sind deren γ_1 stets kleiner als 4,8. Wichtig sind nun die Paare Bromid—Jodid. Für KBr—KJ ist $\gamma_1 = 7,1$, d. h. wir hätten für $n = 1$ oder 2 vollständige Mischbarkeit bei Zimmertemperatur, für $n = 3$ gerade bei 77° den kritischen Entmischungspunkt, für $n = 4$ denselben bei 163°C. , für $n = 8$ bei 530°C. Experimentell ist die Frage nicht beantwortet.

§ 4. Tiefe Temperaturen. Unsere Gleichung für die Mischkristalle läßt sich dann leicht auswerten, wenn die Kristalle fast rein sind, d. h. entweder nur sehr wenig der Substanz 1 (x sehr klein) oder fast nur diese (x nahe 1 oder $x = 1 - y$, $y \ll 1$) enthalten. In diesen beiden Fällen ergibt Entwicklung bis zu den quadratischen Gliedern einschließlich

$$x \ll 1 \quad -\frac{\mu_1}{kT} = \frac{u_0}{b k T} \left\{ 1 - \frac{\gamma_n}{n} + \frac{\gamma_n^2 (n+1)}{n^2} x - \gamma_n^2 \frac{n+1}{2 n^2} x^2 \left(1 + \frac{2n+1}{n} \gamma_n \right) \right. \\ \left. - \frac{A}{n} \gamma_n^2 x + \frac{A}{n} \gamma_n^2 \frac{x^2}{2} (1 + 2\gamma_n) - A \ln \frac{a}{b} + \frac{A}{n} \gamma_n - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_1}{kT} - \ln x \right\} \quad (25)$$

$$x \ll 1 \quad -\frac{\mu_2}{kT} = \frac{u_0}{b k T} \left\{ 1 - \gamma_n^2 \frac{n+1}{2 n^2} x^2 \right\} + \frac{A}{n} \gamma_n^2 \frac{x^2}{2} + x + \frac{x^2}{2} - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_2}{T} \quad (26)$$

$$x = 1 - y, y \ll 1 \quad -\frac{\mu_1}{kT} = \frac{u_0}{b k T (1 + \gamma_n)^{1/n}} \left\{ 1 - \gamma_n^2 \frac{n+1}{2 n^2} \frac{y^2}{(1 + \gamma_n)^2} \right. \\ \left. + \frac{A}{2n} \frac{\gamma_n^2 y^2}{(1 + \gamma_n)^2} + y + \frac{y^2}{2} - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_1}{kT} \right\} \quad (27)$$

$$x = 1 - y, y \ll 1 \quad -\frac{\mu_2}{kT} = \frac{u_0}{b k T (1 + \gamma_n)^{1/n}} \left\{ 1 + \frac{\gamma_n}{n(1 + \gamma_n)} \right. \\ \left. + \gamma_n^2 \frac{n+1}{n^2} \frac{y}{(1 + \gamma_n)^2} \left(1 - \frac{y}{2} + \frac{2n+1}{2n} \frac{\gamma_n y}{1 + \gamma_n} \right) \right\} + \frac{A}{n} \ln (1 + \gamma_n) \\ - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n}{1 + \gamma_n} \left\{ 1 + \frac{\gamma_n y \left(1 - \frac{y}{2} \right)}{1 + \gamma_n} + \frac{\gamma_n^2 y^2}{(1 + \gamma_n)^2} \right\} - \ln y - 6 \ln \frac{\beta \tilde{v}_2}{kT} \quad (28)$$

An diesen Gleichungen sehen wir folgendes. Das Potential der fast reinen Substanz (2) wird durch die Anwesenheit von ein wenig (1) erstens um das der üblichen Theorie der verdünnten Lösungen

entsprechende Glied x , weiter nur um quadratische Glieder verändert; entsprechend das der fast reinen Substanz (1) durch wenig (y) vom Stoffe (2), wobei zu beachten ist, daß $(1 + \gamma_n)^{1/n} = a/b$, $b(1 + \gamma_n)^{1/n}$ daher a ist; beim zweiten Fall ist die Gitterenergie also im wesentlichen $\frac{u_0}{a k T}$, wie es sein muß. Auch die Gitterenergie der Verunreinigung ist in nullter Ordnung gleich der des Lösungsmittels.

Die Bedingung, daß in den beiden gesättigten Mischkristallen beide Stoffe miteinander im Gleichgewicht stehen müssen, lautet dann:

$$\begin{aligned} \mu_1(x) &= \mu_1(1-y) \\ \mu_2(x) &= \mu_2(1-y) \end{aligned} \quad (29)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln x &= \frac{u_0}{b k T} \left\{ 1 - \frac{\gamma_n}{n} - \frac{1}{(1 + \gamma_n)^{1/n}} + \frac{\gamma_n^2 (n+1)}{n^2} \left(x + \frac{y^2}{2(1 + \gamma_n)^{\frac{2n+1}{n}}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\gamma_n^2 n + 1}{2n^2} x^2 \left(1 + \frac{2n+1}{n} \gamma_n \right) \right\} + \frac{A}{n} \gamma_n - \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n) \\ &\quad - \frac{A}{n} \gamma_n^2 \left(x - \frac{x^2}{2} (1 + 2\gamma_n) + \frac{y^2}{2(1 + \gamma_n)^2} \right) - y - \frac{y^2}{2} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \ln y &= \frac{u_0}{b k T} \left\{ \frac{1}{(1 + \gamma_n)^{1/n}} \left(1 + \frac{\gamma_n}{n(1 + \gamma_n)} \right) \right. \\ &\quad \left. - 1 + \gamma^2 \frac{n+1}{2n^2} \left(x^2 + \frac{y}{(1 + \gamma_n)^{\frac{2n+1}{n}}} \left(1 - \frac{y}{2} + \frac{2n+1}{2n} \frac{\gamma_n y}{1 + \gamma_n} \right) \right) \right\} + \frac{A}{n} \ln(1 + \gamma_n) \\ &\quad - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n}{1 + \gamma_n} \left(1 + \frac{\gamma_n y \left(1 - \frac{y}{2} \right)}{1 + \gamma_n} + \frac{\gamma_n^2 y^2}{(1 + \gamma_n)^2} + (1 + \gamma_n) \gamma_n \frac{x^2}{2} \right) - x - \frac{x^2}{2} \end{aligned} \quad (31)$$

Von experimentellem Material liegen Versuche an dem Paar NaCl—KCl vor. R. Nacken¹⁾ hat den oberen Teil der Entmischungskurve untersucht. Die niedrigste Temperatur, für die er Zahlen gibt, ist $335^\circ \pm 10^\circ \text{C}$, also $608^\circ \pm 10^\circ \text{abs.}$ Dort findet er $y = 12 \text{ Proz.}$ (Gehalt an NaCl im kaliumreichen Mischkristall), $x = 2 \text{ Proz.}$ (Gehalt an Kalium im natriumreichen Mischkristall). Die Durchrechnung mit unseren Formeln ergibt folgendes Resultat:

	$n = 1$	2	3	4	8
300 ⁰ abs. x .	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
y .	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
600 ⁰ abs. x .	vollständig mischbar	$11,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
y .		$12,7 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ R. Nacken, l. c.

Bei 600° abs. stimmt $n = 3$ befriedigend mit den Versuchen überein, die höheren und $n = 1$ gar nicht. In Übereinstimmung mit der Erfahrung nimmt der natriumreiche Mischkristall weniger Kalium auf als umgekehrt, was an seiner höheren Gitterenergie (kleineren Gitterkonstante) liegt, die den Einbau fremder Bestandteile erschwert.

Bei noch tieferer Temperatur hat W. Eitel¹⁾ Beobachtungen über optische Inhomogenitäten angestellt, nach welchen bei Zimmertemperatur KCl-Kristalle mit 0,2 Proz. Natrium klar blieben, solche mit 0,39 Proz. sich entmischten, was mit unserer Zahl $y = 2,5 \cdot 10^{-3}$ für 300° und $n = 3$ gut stimmt, auf der anderen Seite erhält er aber beim Erhitzen auf 473° und nachherigem Abkühlen die Grenze, an welcher Kochsalzkristalle klar bleiben, zwischen $x = 1,56$ und $3,13$ Proz. (Kalium). Es ist nun nicht klar, ob sich diese Grenze tatsächlich auf Zimmertemperatur bezieht — dann stünde sie im Gegensatz zu den Beobachtungen von Nacken und zur Theorie, nach der $x < y$ — oder ob sie ein Gleichgewicht für höhere Temperatur darstellt, etwa 473° , das „festfriert“, dann würde dies bedeuten, daß die Einstellungsgeschwindigkeit für NaCl-reiche Mischkristalle wesentlich kleiner ist als für kaliumreiche, worüber die Theorie nichts aussagen kann, was aber durchaus möglich erscheint.

§ 5. Abscheidung aus Lösungen. Wir können nun auch das Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und gemischten Lösungen ohne weiteres berechnen.

Für reine Bodenkörper ist das Gleichgewicht mit der Lösung durch die Gleichheit der Potentiale (d. h. verschwindende Änderung der freien Energie bei der Auflösung einer kleinen Menge) gegeben nach der Formel

$$\mu_1^0 = f_1(T) + RT \ln c_1 c_{01}, \quad (32)$$

wo μ_1^0 das Potential des reinen Bodenkörpers nach Formel (20), $f_1(T)$ eine uns nicht interessierende Funktion der Temperatur (und der Eigenschaften), $c_1 c_{01}$ das sogenannte „Löslichkeitsprodukt“ aus den Konzentrationen c_{01} des (später im Mischkristall gemeinsamen) Ions 0 und des zu ersetzenden Ions 1 (c_1) ist. In nicht verdünnten Lösungen hat man die Konzentrationen durch die sogenannten „Aktivitäten“ (G. N. Lewis, Brönsted, Bjerrum) zu ersetzen. In reinen Lösungen ist $c_1 = c_{01}$. Entsprechend gilt für den anderen reinen Bodenkörper

$$\mu_2^0 = f_2(T) + RT \ln c_2 c_{02}. \quad (32')$$

¹⁾ W. Eitel, N. Jahrb. für Min., Geol. u. Pal. 1919, S. 173.

Fügt man nun zur Lösung des Salzes 1 ein wenig Salz 2, so geschieht folgendes: Erstens wird in bekannter Weise die „Löslichkeit“ von 1 dadurch vermindert, daß bei unverändertem Löslichkeitsprodukt die Konzentration des gemeinsamen Ions infolge des Zusatzes ansteigt und infolgedessen c_1 fallen muß. Zweitens muß aber auch das Löslichkeitsprodukt als Ganzes kleiner werden, weil infolge des Mit-auskristallisierens von 2 das Potential des Salzes 1 im Bodenkörper sinkt und daher auch in der Lösung sinken muß. Es gilt dann

$$\mu_1 = f_1(T) + RT \ln c'_1 c'_0, \quad (33)$$

wo jetzt μ_1 das Potential von 1 im Mischkristall nach (18), $c'_1 c'_0$ die dann bestehenden Konzentrationen bzw. Aktivitäten in der Lösung sind. Subtraktion von 32 und 33 ergibt:

$$\frac{\mu_1 - \mu_0}{kT} = \ln \frac{c'_1 c'_0}{c_1 c_{01}} = \ln \frac{c'_1 c'_0}{c_1^2} \quad (34)$$

und entsprechend

$$\frac{\mu_2 - \mu_{02}}{kT} = \ln \frac{c'_2 c'_0}{c_2 c_{02}} = \ln \frac{c'_2 c'_0}{c_2^2} \quad (34')$$

Einsetzen von (18), (20) ergibt unmittelbar:

$$\begin{aligned} \frac{u_0}{bkT} \left[\frac{1}{(1+\gamma_n)^{1/n}} - \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{1/n}} \left(1 - \frac{\gamma_n}{n} \frac{1-x}{1+\gamma_n x} \right) \right] - \frac{A}{n} \ln(1+\gamma_n x) \\ - \frac{A}{n} \gamma_n \frac{1-x}{1+\gamma_n x} + \frac{A}{n} \ln(1+\gamma_n) + \ln x = \ln \frac{c'_1 c'_0}{c_1^2} \end{aligned} \quad (35)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{u_0}{bkT} \left[1 - \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{1/n}} \left(1 + \frac{\gamma_n x}{n(1+\gamma_n x)} \right) \right] - \frac{A}{n} \ln(1+\gamma_n x) \\ + \frac{A}{n} \frac{\gamma_n x}{1+\gamma_n x} - \ln(1-x) = \ln \frac{c'_2 c'_0}{c_2^2} \end{aligned} \quad (36)$$

Diese Formeln gestatten aus der Zusammensetzung des Mischkristalls und den Löslichkeitsprodukten der reinen Komponenten die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in der Lösung zu berechnen. Einfacher und wichtiger ist folgende, aus den obigen beiden durch Subtraktion hervorgehende Formel [man berücksichtige, daß $(1+\gamma_n)^{1/n} = a/b$ ist]:

$$\begin{aligned} \frac{u_0}{bkT} \left(\frac{b}{a} - 1 + \frac{\gamma_n}{n} \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{\frac{n+1}{n}}} \right) - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n}{1+\gamma_n x} + A \ln \frac{a}{b} + \ln \frac{x}{1-x} \\ + \ln \frac{c_1'^2}{c_2'^2} = \ln \frac{c'_1}{c'_2}, \end{aligned} \quad (37)$$

die aus der prozentischen Zusammensetzung des Mischkristalls $\frac{x}{1-x}$ und dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der reinen Bodenkörper

$\frac{c_1^2}{c_2^2}$ das Verhältnis der beiden Salze $\frac{c_1'}{c_2'}$ in der Lösung einfach anzugeben gestattet. Wenn wir von den beiden Nennern mit $\gamma_n x$ absehen könnten, hätten wir also die Verhältnisse wie bei verdünnten Lösungen, d. h. den Nernstschen Verteilungssatz¹⁾ mit konstantem Verteilungskoeffizienten zwischen Lösung und fester Phase. Allgemein lautet dieses hier:

$$\frac{c_1'}{c_2'} : \frac{x}{1-x} = \frac{c_1^2}{c_2^2} \left(\frac{a}{b} \right)^A e^{-\frac{u_0}{kT} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} - \frac{\gamma_n}{n b (1 + \gamma_n x)^{n+1/n}} \right) - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n}{1 + \gamma_n x}}, \quad (38)$$

wobei die im Exponenten vorkommenden x die Abweichungen infolge zu hoher Konzentration der festen Phase ausdrücken, während zu hohe Konzentration der Lösung ihren Ausdruck im Ersatz der Konzentrationen durch Aktivitäten findet.

Diese Gleichung kann, allein für sich betrachtet, zwar zur eindeutigen Berechnung der Zusammensetzung der Lösung aus der der festen Phase, nicht aber allgemein zur Umkehrung dieser Berechnung benutzt werden. Geht man nämlich etwa von der reinen Lösung 1 (reine Komponenten 1 als Bodenkörper) aus und setzt allmählich steigende Mengen 2 zu, so ändert sich anfangs auch x , die Zusammensetzung der festen Phase, kontinuierlich, bis man an die Zusammensetzung des einen bei der gegebenen Temperatur gesättigten Mischkristalls x_1 herankommt. Dort ist ebenso der andere gesättigte Mischkristall der Zusammensetzung $x_2 = 1 - y$ möglich, der den gleichen Zahlenwert für die linke Seite der Gleichung (38) liefert. Bei weiterer kontinuierlicher Variation der Lösungszusammensetzung schließen nun die Zusammensetzungen des Mischkristalls kontinuierlich an x_2 , nicht an x_1 an, was man aus der Betrachtung der Gleichung (38), die nur die verhältnismäßige Zusammensetzung der Lösung gibt, nicht erkennen kann, sondern nur an dem früher vorgenommenen Vergleich der Mischkristalle, der ergibt, daß die an x_2 anschließenden hier allein stabil sind (die kleinste Löslichkeit haben). (Man vergleiche jedoch auch das unten folgende Beispiel.)

Vergleichen wir unsere Formeln mit der Erfahrung, so bieten sich von den Untersuchungen von Schobert (l. c.) nur die Messungen am System NaC—NaBr bei 60° dar, da bei den anderen von ihm untersuchten Systemen das Auftreten von Hydraten Komplikationen hervorruft. Eine Schwierigkeit liegt darin, daß es sich um recht konzentrierte Lösungen handelt, das Gleichsetzen der „Affinitäten“

¹⁾ W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. 8, 110, 1891.

mit den Konzentrationen daher etwas bedenklich ist, wir tun es aber trotzdem, indem wir für die Konzentrationen der gesättigten Lösungen der reinen Komponenten die von ihm gegebenen Zahlen c_1 (NaBr) 17,59 Proz., c_2 (NaCl) 10,18 Proz. wählen. Wir rechnen dann unsere Zahlen $\frac{c'_1}{c'_2}$, das Verhältnis der Konzentrationen in der Lösung, um in $\frac{c'_1}{1 + c'_2}$, die Molprocente Bromid in der Lösung, und erhalten: Molprocente Natriumbromid.

x Kristall	Lösung $n = 1$	2	3	4	8	exp.
Klein . . .	2,74 x	4,91 x	7,91 x	13,2 x	127 x	20—24 x
10	40,4	50	58,5	67,4	91,1	70 Proz.
30	64,3	68,3	71,4	74,3	83,3	83 "
50	74,5	74,5	73,7	73,0	68,5	93 "
80	87,5	84,6	80,7	76,4	45,4	96 "

An der Tabelle ist besonders bemerkenswert, daß für $n = 4$ in der Mitte, für $n = 8$ sogar im ganzen dargestellten Bereich, sich der Gang umkehrt, d. h. steigenden Mengen der Komponente mit größerem Gitterabstand im Kristall entspricht eine relative Verminderung derselben in der Lösung. Das rührt aber zweifellos daher, daß dort eine Mischungslücke ist (vgl. § 3), d. h. der in der Berechnung angenommene Mischkristall ist unstabil. Zwar hat Fock¹⁾ bei dem Paar KCl—KBr einen ähnlichen Kurvenverlauf erhalten, doch scheint es nicht sicher, daß dies nicht durch Meßfehler vorgetauscht ist.

Die Theorie entspricht nicht genau den Messungen, wird aber durch ein $n \sim 4$ am besten dargestellt²⁾, wobei am meisten Wert wohl auf die erste Zeile zu legen ist. Jedenfalls stimmt es durchaus mit der Erfahrung, daß $\frac{c'_1}{c'_2} > x$ ist, d. h. der Kristall wenig von der Komponente mit großem Gitterabstand aufnimmt.

Rechnet man den Verteilungskoeffizienten an NaJ für verdünnte Mischkristalle des Paares NaBr—NaJ (wegen Hydratbildung läßt sich nur dieser berechnen und auch hier wegen der Löslichkeit von NaJ nur unsicher), so ergibt sich²⁾ bei 60° C:

	$n = 1$	2	3	4	8	exp.
$c'_1/c'_2 \dots$	16,9 x	24,9 x	64,2 x	177 x	18250 x	$\sim 100 x$

¹⁾ G. Fock, ZS. f. Krist. 28, 337, 1897.

²⁾ Man beachte, daß die Zahlwerte sehr von dem Ansatz der „Sättigungsaktivität“ abhängen.

Auch hier stimmt am besten ein n zwischen 3 und 4, so daß wir auch hier $n = 3$ oder 4 als das wahrscheinlichste vermuten und die in der ersten Arbeit besprochenen Bildungswärmen bei den Paaren mit kleiner Gitterabstandsdifferenz als zu groß ansehen müssen.

§ 6. Doppelsalze. In der Einleitung (§ 1) haben wir erwähnt, daß es für die charakteristischen Eigenschaften einer Lösung Vorbedingung ist, daß die Ionen regellos gemischt sind. Auf Grund der in der ersten Arbeit festgestellten Tatsache, daß die Mischkristallbildung der betrachteten Art eine negative Bildungswärme hat, können wir diese Auffassung vertiefen und sagen, daß nur die Tatsache dieser unregelmäßigen Verteilung überhaupt eine Mischkristallbildung ermöglicht, denn um die negative Bildungswärme, d. h. die Vermehrung der Energie im Ausdruck der freien Energie zu kompensieren, ist eine Erhöhung der Entropie nötig, die von der erhöhten Wahrscheinlichkeit infolge der Durchmischung herrührt. Oder, anders ausgedrückt, die (reversibel geleitete) Diffusionsarbeit liefert die nötige Arbeit zum Einbau der fremden Bestandteile.

Daraus folgt, daß eine stabile derartige Phase mit regelmäßiger Anordnung der Teilchen, wie sie z. B. Tammann¹⁾ bei Legierungen

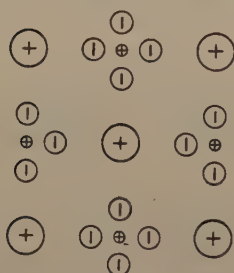


Fig. 4.

annimmt, nur möglich ist, wenn die Bildungswärme dieser Phase positiv ist. Das letztere ist aber nach unseren Rechnungen bei kubischen Gittern, die der Bornschen Theorie gehorchen und Ionen des gleichen Typs enthalten, unmöglich, solange die Gitterkonstante einheitlich ist. Es erscheint aber als durchaus möglich, daß sich etwa bei bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung ein abweichender Aufbau bemerkbar macht, wie er für $x = 1/2$ schematisch in Fig. 4 angedeutet

ist, wo die mit Strichen versehenen Kreise etwa das gemeinsame Anion, die verschieden großen Kreise mit den Kreuzen die beiden verschieden großen Kationenarten bedeuten. Es soll mit aller Reserve die Vermutung ausgedrückt werden, daß dies das Charakteristikum der sogenannten Doppelsalze bedeutet, die mit stöchiometrischer Zusammensetzung manchmal isoliert in Mischungslücken vorkommen, wie z. B. Dolomit. (Bei Alkalihalogeniden scheinen allerdings keine solchen zu existieren, wir wagen aber die Übertragung unserer Überlegungen.)

¹⁾ G. Tammann, ZS. f. anorgan. Chem. 109, 1, 1919.

Falls unsere Erklärung zutrifft, hat man ein volles Recht, von den Doppelsalzen als bestimmten chemischen Verbindungen im kristallisierten Zustande zu sprechen¹⁾.

Zusammenfassung.

Die in der vorhergehenden Arbeit aufgestellte Theorie der Bildungswärmen von Mischkristallen gestattet die Aufstellung von thermodynamischen Formeln, welche das ganze Verhalten der Mischkristalle (mit Ausnahme der Schmelzkurven) beherrschen. Es läßt sich mit ihnen die Mischbarkeit vorher berechnen, insbesondere die Lage des kritischen Entmischungspunktes und die Aufnahmefähigkeit eines Kristalls für andere Salze bei tiefen Temperaturen. Auch die Abscheidung von Mischkristallen aus Lösungen wird besprochen.

Über die Natur der Doppelsalze wird eine Hypothese aufgestellt.

Chem. Laboratorium der bayer. Akad. d. Wiss., phys.-chem. Abt.
München, März 1923.

¹⁾ Siehe z. B. W. Nernst, Phys. Chem., 8. bis 10. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 125.

Eine Differentialmethode zur Messung von Kapazitäten mit Verlusten.

Von **Sven Benner** in Stockholm.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. April 1923.)

Um kleine verlustlose Kapazitäten zu messen, benutzt man heute gewöhnlich die Schwebungsmethode, die ja bei sorgfältigem Arbeiten sehr genaue Resultate liefert. Eine andere, ebenfalls sehr genaue Methode ist von Falckenberg ¹⁾ angegeben. Sie ist aber für Kapazitäten mit Verlusten nicht brauchbar. Auch die Schwebungsmethode ist in diesem Falle nicht einwandfrei zu verwenden, weil beim Einschalten der zu messenden Kapazität die Schwingungszahl nicht nur wegen der geänderten Kapazität, sondern auch wegen der vergrößerten Dämpfung geändert wird, und der letzte Einfluß nur ungenau berechnet werden kann. Theoretisch reiner ist die Dynamometermethode von Mandelstam und Papalexi ²⁾, die aber nicht so empfindlich ist. Ich habe daher versucht, eine Abänderung der Falckenberg'schen Methode auszubilden, die auch auf nicht verlustlose Kapazitäten anwendbar wäre.

Das Prinzip ist, mit einem Senderkreise zwei Resonanzkreise gleich fest zu koppeln und Eigenfrequenz und Dämpfung eines Kreises abzuändern, bis sie den entsprechenden Größen des anderen Kreises gleich sind, was daran erkennbar ist, daß die Resonanzkurven der beiden Kreise bei Variation der Senderfrequenz zusammenfallen. Dann wird die zu messende Kapazität in den variablen Resonanzkreis eingeschaltet und wieder auf gleiche Eigenfrequenz und Dämpfung eingestellt. Aus der dafür nötigen Änderung des Widerstandes und der Kapazität des Kreises lassen sich Verlustwiderstand und Kapazität des eingeschalteten Kondensators berechnen. Die Methode hat den Vorzug, daß die Konstanz des Senders fast gleichgültig ist, weshalb keine besonders ausgesuchte Elektronenröhren gebraucht werden. Wenn man zur Erhöhung der Empfindlichkeit einen Sender mit großem Effekt verwenden will, ist ein Lichtbogensender gut brauchbar. Nur muß man die beiden Resonanzkreise gegen kapazitive Störungen schützen. Die Schaltung ist aus folgendem Schema ersichtlich.

¹⁾ Ann. d. Phys. **61**, 167, 1920.

²⁾ Ebenda **33**, 490, 1910.

A ist ein Sender kleinsten Typs (etwa 0,1 Watt). L_1 und L_2 die Selbstinduktionen der Resonanzkreise, C_1 und C_2 Drehkondensatoren, C'_2 ein kleiner Kondensator zum Feinjustieren, C ist die zu messende Kapazität, die mit dem Schalter B ein- und ausgeschaltet wird. (Daß sie dem Hauptkondensator nicht parallel, sondern in Reihe geschaltet ist, kommt daher, daß in diesem Falle nicht wie gewöhnlich eine sehr kleine, sondern eine sehr große Kapazität zu messen war.) R_1 ist ein fester, R_2 ein mit konstanter Selbstinduktion variabler Widerstand. T_1 und T_2 sind Thermokreuze, die, über die Drosselspule D miteinander verbunden, auf das Galvanometer G in verschiedenem Sinne

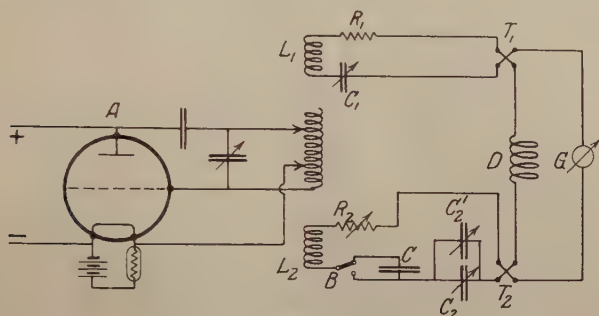


Fig. 1.

einwirken. Verschwinden des Galvanometerauschlages bedeutet also gleiche Stromamplitude in beiden Resonanzkreisen.

Wenn man nun bei ausgeschaltetem Kondensator C bis auf Verschwinden des Galvanometerauschlages für alle Frequenzen von A (praktisch genügt es für einige Werte nahe dem Resonanzpunkt) eingestellt hat, C einschaltet und zum Wiedererreichen der Abgleichung R_2 um ΔR_2 und C'_2 um $\Delta C'_2$ ändern muß, so hat man den Verlustwiderstand des Kondensators $R = \Delta R_2$ und seine Kapazität aus der Gleichung

$$\frac{1}{C} + \frac{1}{C_2 + C'_2 + \Delta C'_2} = \frac{1}{C_2 + C'_2}.$$

Ich habe Thermokreuze statt Falckenbergs Verstärker gewählt, weil man mit dieser Anordnung nicht nur die Größe, sondern auch das Zeichen der Differenz der Stromstärken in den Resonanzkreisen am Galvanometer abliest, was das Ausgleichen sehr erleichtert. Dies ist ohnehin ziemlich zeitraubend, da anfangs drei unabhängige Größen zu variieren sind, nämlich Kapazität, Dämpfung und Kopplung mit dem Sender. Ist einmal Ausgleichung erreicht, so braucht die letzte Größe nicht geändert zu werden.

Bei der Prüfung der Methode Ende 1922 wurde eine relative Genauigkeit der Kapazitätseinstellung von etwa 10^{-4} erreicht, was aber für den Zweck (Messung der Polarisationskapazität elektrolytischer Zellen bei Hochfrequenz) nicht ausreichte, da der größte Wert von C_2 etwa 700 cm betrug, während eine Polarisationskapazität von der Größenordnung $1\mu\text{F}$ zu erwarten war. Dem hätte durch größere Kapazität abgeholfen werden können, aber es zeigte sich auch, daß die Methode bei zu großer Dämpfung unbrauchbar wird, indem dann ein genaues Abgleichen der Resonanzkurven nicht erreicht werden konnte. Die Ursache war offenbar die folgende: Bei großer Dämpfung muß der Sender über einem ziemlich weiten Frequenzbereich variiert werden, und da alle Kapazitäten, Selbstinduktionen und Widerstände der Kreise mit der Frequenz veränderlich sind, müssen die Resonanzkurven von der theoretischen Form etwas abweichen. Die Abweichung ist in den beiden Kreisen, die ja nicht identisch gemacht werden können, verschieden, weshalb ein genaues Zusammenfallen der Resonanzkurven unmöglich wird. Die Dämpfung könnte erheblich dadurch vermindert werden, daß man die Thermokreuze nicht direkt in die Resonanzkreise einschaltete, sondern sie in besondere, mit den Resonanzkreisen lose gekoppelte Kreise verlegte, was mir aber wegen zu geringen Effekts des Senders und zu geringer Empfindlichkeit des Galvanometers nicht möglich war. Mit dieser und einigen anderen Verbesserungen (meine Anordnung war z. B. nicht stabil genug wegen starker Erschütterungen des Fußbodens durch den Straßenverkehr) würde die Methode sicher einer Empfindlichkeit von der Größenordnung 10^{-5} oder weniger fähig sein.

Stockholm, Physik. Institut der Universität, 18. April 1923.

Über die natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle NaClO_3 und NaBrO_3 ¹⁾.

Von Carl Hermann in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1923.)

Einleitung. Während die älteren Theorien des optischen Drehungsvermögens von der Annahme spezieller (schraubenförmiger) Struktur der Molekeln, insbesondere drehend wirkender Kraftsysteme in den Molekeln ausgehen, haben C. W. Oseen²⁾ und M. Born³⁾ den Nachweis geführt, daß das optische Drehungsvermögen ohne besondere Hilfsypothesen mit Hilfe der gewöhnlichen Dispersionstheorie erklärt werden kann, wenn nur zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die einzelnen Oszillatoren sind miteinander gekoppelt.
2. Die Molekeln bzw. das Kristallgitter sind hinreichend asymmetrisch.

Für die Kristalle hat insbesondere M. Born³⁾ das Drehungsvermögen zurückgeführt auf die elektromagnetischen Wechselwirkungen der schwingenden Partikeln, wobei diese Kräfte mit Hilfe der von P. P. Ewald⁴⁾ ausgearbeiteten Methoden berechnet werden können. Ewald selbst hat ursprünglich seine Methode nur zur Bestimmung des Verlaufs des Brechungsindex von einfachen rhombischen Gittern benutzt. Dabei besteht die prinzipielle Schwierigkeit, daß gewiß nur ein Teil der Doppelbrechung von der Gitterstruktur herrührt, während ein anderer, vermutlich von derselben Größenordnung, durch die Anisotropie der einzelnen, im Gitter geordneten Molekeln oder Atome bedingt wird. Daher wird es kaum möglich sein, eine eindeutige Beziehung zwischen Doppelbrechung und Gitterstruktur auf diesem Wege zu gewinnen.

Hinsichtlich des Drehungsvermögens verhält sich die Sache aber günstiger. Es gibt nämlich einige Kristalle, z. B. NaClO_3 und NaBrO_3 , die folgende Eigenschaften vereinigen:

1. Sie sind regulär, also optisch isotrop.
2. Sie drehen die Polarisationssebene des Lichtes.
3. Sie verlieren das Drehungsvermögen, wenn sie gelöst oder geschmolzen werden.

¹⁾ Aus einer Göttinger Dissertation.

²⁾ C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915.

³⁾ M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig 1915; M. Born, ZS. f. Phys. **8**, 390, 1922, Heft 6; M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Enzyklopädie der math. Wiss. **5**, 25 (im folgenden zitiert „Enc.“) (erscheint demnächst).

⁴⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.

Auf Grund der ersten Eigenschaft läßt sich der Brechungsindex wie in isotropen Flüssigkeiten durch Angabe von einigen Eigenschwingungen festlegen. Die zweite und dritte Eigenschaft zeigen, daß das Drehungsvermögen eine wesentliche Folge der Gitterstruktur ist, während den einzelnen Partikeln (Ionen) kein Drehungsvermögen zukommt. Man wird daher in diesem Falle eine eindeutige Beziehung zwischen Gitterstruktur und optischer Aktivität herstellen können.

Der Zweck dieser Arbeit ist ein erster Vorstoß in dieser Richtung.

I. Gang der Rechnung.

1. Die Gittermodelle. Über die Gitterstruktur der beiden Kristalle liegen drei verschiedene Modelle vor: Das eine von Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen¹⁾, das zweite von Dickinson und Goodhue²⁾, das dritte von L. Vegard³⁾. Alle drei stimmen überein in den Gitterkonstanten

$$\delta_c = 6,55 \cdot 10^{-8} \text{ cm für das Chlorat,}$$

$$\delta_B = 6,72 \cdot 10^{-8} \text{ cm für das Bromat}$$

und in der Symmetrieklasse des Gitters [in der Bezeichnung von Schoenfliess⁴⁾ \mathfrak{T}^4 : vier dreizählige Symmetrieachsen, die sämtlich zueinander windschief sind, drei zweizählige Schraubungsachsen $(\pi, \frac{\delta}{2})$, keine Symmetrieelemente zweiter Art].

In der Verteilung der Atome aber bestehen Unterschiede zwischen den drei Modellen.

Wegen der Symmetrieeigenschaften des Kristalls ist es nur nötig, die x -Koordinaten der fünf Atome der Achtelzelle 1 (s. Fig. 1) anzugeben. Als Längeneinheit wählen wir die Gitterkonstante δ . Dann ist die Lage der Atome nach

	Na	Cl, Br	O			Schwerpunkt der 3 O-Atome	(1)
Kolkmeijer	$\frac{1}{12}$ = 0,083	$\frac{5}{12}$ = 0,417	$\frac{1}{2}$ = 0,500	$\frac{5}{12}$ = 0,417	$\frac{11}{36}$ = 0,306	0,408	
Dickinson.	0,08	0,43	0,60	0,47	0,30	0,46	
Vegard . . .	0,056	0,408	0,500	0,608	0,639	0,582	

¹⁾ N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet u. A. Karssen, Proc. Amsterdam 23, 644, 1921.

²⁾ R. G. Dickinson u. Goodhue, Journ. Amer. Chem. Society 43, 2045, 1921.

³⁾ L. Vegard, ZS. f. Phys. 12, 289, 1922.

⁴⁾ A. Schoenfliess, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.

2. Elektrochemische Bindungen der Atome. Für die optischen Eigenschaften des Kristalls kommt es vor allem auf die Anzahl und Verteilung der locker gebundenen Elektronen an, d. h. solcher Elektronen, deren Eigenfrequenz nicht allzuweit entfernt liegt von den Frequenzen des sichtbaren Lichtes. Einen Anhaltspunkt für diese Verteilung bietet die Betrachtung der elektrochemischen Bindungen der Atome im Kristall. Wir haben es hier sicher zu tun mit Na^+ - und $(\text{ClO}_3)^-$ -Ionen. Die Natriumionen, die schon ein Elektron verloren haben, werden die übriggebliebenen mit ihrer überschüssigen Kernladung sicher so fest halten, daß sie für unsere Rechnung nicht mehr in Betracht kommen.

Wie steht es nun aber mit den elektrischen Kräften zwischen den Atomen des Anions? Im wesentlichen sind hier zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: Entweder ist die Bindung streng heteropolar. Dann hätten wir hier ein fünffach positiv geladenes Halogenion und drei doppelt negativ geladene Sauerstoffionen vor uns. Für das Halogenion würde dieselbe Überlegung gelten wie für das Natrium, und resonanzfähige Elektronen wären nur in den Sauerstoffionen zu erwarten. Zur Berechnung des Drehungsvermögens ist dann nur noch die Bestimmung von zwei Konstanten nötig: Die Anzahl von Resonanzelektronen im Anion und deren Eigenfrequenz.

Beide Konstanten lassen sich leicht aus dem Verlauf der Dispersionskurve bestimmen, zumal die erste ihrer Bedeutung nach eine ganze, durch drei teilbare Zahl sein muß.

Die andere Möglichkeit wäre die einer homöopolaren Bindung, d. h., es ist nicht möglich, über die Zugehörigkeit jedes Elektrons zu dem einen oder anderen Atomkern zu entscheiden. Einige Elektronen werden Bahnen von einem Atom zum andern durchlaufen. In diesem Fall bleiben außer den beiden Konstanten des vorigen Absatzes noch einige weitere Konstanten unbekannt: Die Koordinaten der Punkte, in denen die Ruhelage der Resonanzelektronen anzusetzen ist. Diese Punkte werden irgendwie zwischen den Atomkernen verteilt liegen. Zur Bestimmung dieser Unbekannten reicht das kurze Frequenzintervall,

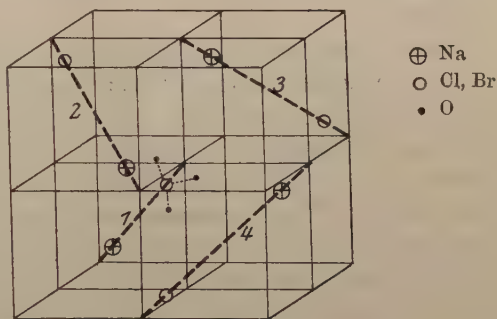


Fig. 1.

Die Basiszelle von NaClO_3 nach Kolkmeijer.

für das der Brechungsindex bekannt ist, nicht aus. Es bleiben also noch einige willkürliche Konstanten übrig, die man so bestimmen kann, daß auch die Kurve des Drehungsvermögens mit dem Experiment übereinstimmt, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Größenordnung von vornherein richtig ist.

3. Vereinfachungen. Um die Rechnung zu vereinfachen, denken wir uns sämtliche Resonanzelektronen des Anions — ihre Zahl sei N — zu einem einzigen, punktförmigen Resonator von N facher Ladung und Masse in ihrem Schwerpunkt vereinigt. Dieser Schwerpunkt fällt unter der Voraussetzung heteropolarer Bindung mit dem Schwerpunkt der Sauerstoffatome zusammen (siehe die Tabelle § 1); unter der Voraussetzung homöopolarer Bindung wird er irgendwo im Innern des Tetraeders liegen, das die vier Atome des Anions miteinander bilden, und zwar aus Symmetriegründen auf denselben Raumdiagonalen der Gitterzelle wie auch das Na- und Cl-Atom. Die Lage des Schwerpunktes läßt sich also durch eine einzige Zahl, etwa seine x -Koordinate, bestimmen.

Nun liegen nach den Modellen von Kolkmeijer und Dickinson die Atome des Anions nahezu in einer Ebene, so daß für die Wahl des Elektronenschwerpunktes keine große Freiheit mehr bleibt. Hier hat also die Frage nach der Art der chemischen Bindung nur geringe Bedeutung für die Rechnung. Um so wichtiger ist sie bei dem Vegardschen Modell. Hier umschließt das Anion ein recht großes Tetraeder, das auch den Mittelpunkt der Gitterzelle enthält. Läge der Elektronenschwerpunkt an dieser Stelle, so wäre die Verteilung der Elektronen im Gitter genau die des Steinsalzes. Ein optisches Drehungsvermögen könnte sich also überhaupt nicht ergeben.

Leider ist es nicht möglich, die Koordinate des Schwerpunktes als unbestimmte Größe durch die ganze Rechnung mitzuführen, und so die Freiheit, die das Vegardsche Modell dem Rechner läßt, voll auszunutzen. Wir entscheiden uns daher von vornherein für das Modell von Kolkmeijer, bei dem alles festgelegt ist, und wählen als Koordinaten der Gitterpartikeln:

	Kation	Anion	Elektronenschwerpunkt
Koordinate . . .	$\frac{1}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$
Ladung	$+e$	$(N-1)e$	$-Ne$

} (2)

wobei e die Elektronenladung ist.

4. Folgerungen aus der Gittersymmetrie für die Potentiale nullter Ordnung in τ . Wir bezeichnen die zwölf Partikeln der Zelle mit den Zahlen 1, 2, 3, 4 (siehe Fig. 1) und den Indizes: κ = Kation, α = Anion, ε = Elektronenschwerpunkt. Das Zeichen $\sum_{\kappa\alpha}$ bedeutet, daß die Summe nur über die vier Anionen, \sum_k , daß sie über alle zwölf Partikeln zu erstrecken ist.

Wählen wir den Mittelpunkt der Teilzelle 1 als Koordinatenanfang, so sind die Komponenten des Ortsvektors r_k^l :

k	x_k^l	y_k^l	z_k^l
$1_\varepsilon, 1_\alpha$	$\frac{a}{2} + l_1$	$\frac{a}{2} + l_2$	$\frac{a}{2} + l_3$
$2_\varepsilon, 2_\alpha$	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_1$	$-\frac{a}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_3$
$3_\varepsilon, 3_\alpha$	$-\frac{a}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_3$
$4_\varepsilon, 4_\alpha$	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_2$	$-\frac{a}{2} + l_3$
1_κ	$-\frac{a}{2} + l_1$	$-\frac{a}{2} + l_2$	$-\frac{a}{2} + l_3$
2_κ	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_1$	$\frac{a}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_3$
3_κ	$\frac{a}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_3$
4_κ	$\frac{1}{2} - \frac{a}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + \frac{a}{2} + l_2$	$\frac{a}{2} + l_3$

(3)

Für das gewählte Modell ist $a = \frac{1}{3}$.

Hieraus sind leicht die Abstände zweier Teilchen voneinander zu berechnen:

$$r_{kk'}^l = r_k^l - r_{k'}^0 \quad (\text{Enc. Gl. 3}). \quad \text{Siehe Tabelle (4) S. 108.}$$

Aus dieser Tabelle folgt für die potentielle Energie $\varphi_{kk'}^{l_1 l_2 l_3}$ zwischen den Gitterpunkten $r_k^{l_1 l_2 l_3}$ und $r_{k'}^0$:

$$\varphi_{k_\varepsilon k_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{k'_\varepsilon k'_\varepsilon}^{\pm l_i \pm l_j \pm l_k}, \quad \varphi_{k_\varepsilon k_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{k'_\varepsilon k'_\alpha}^{\pm l_i \pm l_j \pm l_k}, \quad (5)$$

wo (i, j, k) irgend eine Permutation der Zahlen (1, 2, 3) bedeutet. Das Produkt der Ladungen ist nämlich auf beiden Seiten der Gleichung dasselbe, und der Radiusvektor zwischen den beiden Gitterpunkten hat die Komponenten:

$$\pm l_1, \quad \pm l_2, \quad \pm l_3.$$

Komponenten von $r_{kk'}^1$:

$k =$	1_ε	2_ε	3_ε	4_ε
$k' = 1_{\varepsilon, \alpha}$	l_1	$-a + \frac{1}{2} + l_1$	$-a + l_1$	$\frac{1}{2} + l_1$
	l_2	$-a + l_2$	$\frac{1}{2} + l_2$	$-a + \frac{1}{2} + l_2$
	l_3	$\frac{1}{2} + l_3$	$-a + \frac{1}{2} + l_3$	$-a + l_3$
$2_{\varepsilon, \alpha}$	$a - \frac{1}{2} + l_1$	l_1	$-\frac{1}{2} + l_1$	$a + l_1$
	$a + l_2$	l_2	$a + \frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_2$
	$-\frac{1}{2} + l_3$	l_3	$-a + l_3$	$-a - \frac{1}{2} + l_3$
$3_{\varepsilon, \alpha}$	$a + l_1$	$\frac{1}{2} + l_1$	l_1	$a + \frac{1}{2} + l_1$
	$-\frac{1}{2} + l_2$	$-a - \frac{1}{2} + l_2$	l_2	$-a + l_2$
	$a - \frac{1}{2} + l_3$	$a + l_3$	l_3	$-\frac{1}{2} + l_3$
$4_{\varepsilon, \alpha}$	$-\frac{1}{2} + l_1$	$-a + l_1$	$-a - \frac{1}{2} + l_1$	l_1
	$a - \frac{1}{2} + l_2$	$-\frac{1}{2} + l_2$	$a + l_2$	l_2
	$a + l_3$	$a + \frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_3$	l_3
1_κ	$a + l_1$	$+\frac{1}{2} + l_1$	l_1	$a + \frac{1}{2} + l_1$
	$a + l_2$	l_2	$a + \frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_2$
	$a + l_3$	$a + \frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_3$	l_3
2_κ	$-\frac{1}{2} + l_1$	$-a + l_1$	$-a - \frac{1}{2} + l_1$	l_1
	l_2	$-a + l_2$	$\frac{1}{2} + l_2$	$-a + \frac{1}{2} + l_2$
	$a - \frac{1}{2} + l_3$	$a + l_3$	l_3	$-\frac{1}{2} + l_3$
3_κ	l_1	$-a + \frac{1}{2} + l_1$	$-a + l_1$	$\frac{1}{2} + l_1$
	$a - \frac{1}{2} + l_2$	$-\frac{1}{2} + l_2$	$a + l_2$	l_2
	$-\frac{1}{2} + l_3$	l_3	$-a + l_3$	$-a - \frac{1}{2} + l_3$
4_κ	$a + \frac{1}{2} + l_1$	l_1	$-\frac{1}{2} + l_1$	$a + l_1$
	$-\frac{1}{2} + l_2$	$-a - \frac{1}{2} + l_2$	l_2	$-a + l_2$
	l_3	$\frac{1}{2} + l_3$	$-a + \frac{1}{2} + l_3$	$-a + l_3$

(4)

Übrigens verhalten sich die Energien $\varphi_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}^l$ zu $\varphi_{k_\varepsilon k'_\alpha}^l$ wie die Ladungen e_ε zu e_α , d. h.:

$$\varphi_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}^l : \varphi_{k_\varepsilon k'_\alpha}^l = -N : (N-1).$$

Ferner gelten folgende Beziehungen:

$$\varphi_{1_\varepsilon 1_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 1_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{2_\varepsilon 2_\alpha}^{-l_1 -l_2 -l_3} = \varphi_{3_\varepsilon 3_\alpha}^{-l_1 -l_2 -l_3} = \varphi_{4_\varepsilon 4_\alpha}^{l_1 -l_2 -l_3}. \quad (5a)$$

Denn die Komponenten des Radiusvektors sind:

$$\pm(a+l_1), \quad \pm(a+l_2), \quad \pm(a+l_3).$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{1_\varepsilon 2_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3} &= \varphi_{1_\varepsilon 2_\varepsilon}^{l_1 l_2 (1-l_3)} = \varphi_{1_\varepsilon 3_\varepsilon}^{l_1 l_3 l_1} = \varphi_{1_\varepsilon 3_\varepsilon}^{l_1 (1-l_3) l_1} = \varphi_{1_\varepsilon 4_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 4_\varepsilon}^{(1-l_3) l_1 l_2} \\ &= \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{(1-l_1) l_2 -l_3} = \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{(1-l_1) l_2 (-1+l_3)} = \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{l_2 l_3 (-1+l_1)} \\ &= \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{-l_2 (1-l_3) (-1+l_1)} = \varphi_{2_\varepsilon 3_\varepsilon}^{-l_3 (1-l_1) l_2} = \varphi_{2_\varepsilon 3_\varepsilon}^{(l_3-1) (1-l_1) l_2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

und die entsprechenden Gleichungen, wenn einer der beiden Indizes durch α ersetzt wird. Die Komponenten sind nämlich:

$$+(a-\frac{1}{2}+l_1), \quad \pm(a+l_2), \quad +(-\frac{1}{2}+l_3).$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} &= \varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{l_1 l_3 l_1} = \varphi_{1_\varepsilon 3_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 3_\alpha}^{l_1 l_2 (1-l_3)} = \varphi_{1_\varepsilon 4_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 4_\alpha}^{l_1 l_2 -l_3} \\ &= \varphi_{2_\varepsilon 1_\alpha}^{-l_1 l_2 (l_3-1)} = \varphi_{2_\varepsilon 1_\alpha}^{l_2 (l_3-1) -l_1} = \varphi_{2_\varepsilon 1_\alpha}^{(l_3-1) -l_1 l_2} = \varphi_{2_\varepsilon 2_\alpha}^{(1-l_3) -l_1 l_2} \\ &= \varphi_{2_\varepsilon 2_\alpha}^{l_2 -l_3 l_1} = \varphi_{2_\varepsilon 3_\alpha}^{-l_1 l_2 (1-l_3)}, \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

$$\varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{(1-l_1) l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{l_1 -l_2 l_3} = \varphi_{1_\varepsilon 2_\alpha}^{(1-l_1) -l_2 l_3}. \quad (6b)$$

Denn die Komponenten sind:

$$\pm(-\frac{1}{2}+l_1), \quad \pm l_2, \quad \pm(a-\frac{1}{2}+l_3).$$

Beim Differenzieren dieser Funktionen ist darauf zu achten, daß solche Differentialquotienten einander gleich sind, die denselben Zellenindex l_i im gleichen Sinne ändern. Z. B. folgt aus:

$$\begin{aligned} \varphi_{1_\varepsilon 2_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3} &= \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{-l_2 (1-l_3) (l_1-1)}, \\ \frac{\partial \varphi_{1_\varepsilon 2_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial x} &= \frac{\partial \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{-l_2 (1-l_3) (l_1-1)}}{\partial z} \end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial \varphi_{1_\varepsilon 2_\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial y} = - \frac{\partial \varphi_{2_\varepsilon 4_\varepsilon}^{-l_2 (1-l_3) (l_1-1)}}{\partial x}.$$

Differenziert man nun die $\varphi_{k k'}^l$ zweimal nach den Koordinatenrichtungen und summiert über den Zellenindex l , so erhält man¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \sum_l' (\varphi_{1_\varepsilon 1_\alpha}^l)_{xx} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\alpha \\ xx \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\alpha \\ yy \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\alpha \\ zz \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\alpha \\ xx \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\alpha \\ yy \end{bmatrix}' \\ &= \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\alpha \\ zz \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\alpha \\ xx \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\alpha \\ yy \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\alpha \\ zz \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\alpha \\ xx \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\alpha \\ yy \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\alpha \\ zz \end{bmatrix}'. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

¹⁾ Vgl. Enc. Gl. (14) und (105).

Der Akzent an der Summe bedeutet, daß das Glied $l = 0$ nicht mitzunehmen ist. Dieselbe Gleichung gilt auch, wenn der Index α durch κ ersetzt wird. Nur ist hier die Summe über alle Zellen l zu erstrecken. Zur Abkürzung setzen wir:

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\alpha \\ x x \end{bmatrix} &= -\frac{4\pi e^2}{\Delta} N(N-1) A^{(\alpha)} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\kappa \\ x x \end{bmatrix} &= -\frac{4\pi e^2}{\Delta} N A^{(\kappa)} \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

Der konstante Faktor $\frac{4\pi}{\Delta} e_\varepsilon \cdot e_\alpha = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} N(N-1)$ ist herausgezogen worden, damit $A^{(\alpha)}$ und $A^{(\kappa)}$ dimensionslos und reine Funktionen des Ortes werden.

Weiter folgt aus (5) und (5a):

$$\sum_l (\varphi_{1_\varepsilon 1_\alpha}^l)_{xy} = -\sum_l (\varphi_{1_\varepsilon 1_\alpha}^l)_{xy} = 0. \quad (8)$$

Ebenso sind alle $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\alpha \\ x y \end{bmatrix} = 0$, wenn $x \neq y$ ist.

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\kappa \\ x y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\kappa \\ y z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 1_\kappa \\ z x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\kappa \\ x y \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\kappa \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 2_\kappa \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\kappa \\ x y \end{bmatrix} \\ &= -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\kappa \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 3_\kappa \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\kappa \\ x y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\kappa \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 4_\kappa \\ z x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{\Delta} N B^{(\kappa)} \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

Aus (6) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{\Delta} N^2 C^{(\varepsilon)} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{\Delta} N^2 D^{(\varepsilon)} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ z z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ y y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{\Delta} N^2 E^{(\varepsilon)} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{\Delta} N^2 F^{(\varepsilon)} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = 0 \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 3_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 4_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon 4_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon 2_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 2_\varepsilon 3_\varepsilon \\ z x \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon 2_\varepsilon \\ y z \end{bmatrix} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Genau dieselben Gleichungen gelten, wenn man auf der linken Seite eines der beiden ε durch α oder κ ersetzt. Auf der rechten Seite ist dann anstatt N^2 : $-N(N-1)$ bzw. $-N$ zu setzen, und der Index bei den $CDEF$ entsprechend zu ändern.

Man erkennt leicht, daß $F^{(\kappa)} = 0$ sein muß, wegen (6b).

Noch nicht definiert sind die Symbole

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\varepsilon \\ x x \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{A} N^2 A^{(\varepsilon)}$$

und

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = \frac{4\pi e^2}{A} N^2 B^{(\varepsilon)}.$$

Diese sind nicht zu berechnen, weil die Kraft, die ein Elektron auf sich selbst ausübt, unbestimmt ist. Wir holen diese Definition nach durch die Forderung [Enc. Gleichung (33)]:

$$\sum_{k'_\varepsilon} \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\varepsilon \\ x y \end{bmatrix} = 0. \quad (10)$$

Das heißt:

$$\begin{aligned} A^{(\varepsilon)} &= -(C^{(\varepsilon)} + D^{(\varepsilon)} + E^{(\varepsilon)}), \\ B^{(\varepsilon)} &= -F^{(\varepsilon)}. \end{aligned}$$

Schließlich haben wir noch nicht die Kraft berücksichtigt, mit der ein Anion auf das ihm zugehörige N -fache Elektron wirkt. Das ist die Bedeutung des Akzents an der Summe in Gleichung (7). Diese Kraft setzen wir als eine quasielastische an, die das Elektron mit einer Eigenfrequenz $\frac{\omega_\varepsilon}{2\pi}$ schwingen läßt. Somit ist das gesamte Potential

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k_\alpha \\ x x \end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2}{A} N(N-1) A^{(\alpha)} - Nm\omega_\varepsilon^2. \quad (11)$$

5. Die Potentiale erster Ordnung. Unter den Potentialen erster Ordnung in $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$ kommen für die Rechnung nur solche in Betracht, die zwischen zwei Elektronenschwerpunkten wirken. Im folgenden ist daher überall der Index ε fortgelassen.

Die Potentiale erster Ordnung sind nach Enc. Gleichung (108) definiert durch

$$\begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix} = -i \sum_l (\mathfrak{s}, \mathbf{r}_{kk'}^l) (\varphi_{kk'}^l)_{xy}.$$

Sie sind also lineare Vektorfunktionen der Wellennormalen \mathfrak{s} . Wir setzen daher

$$\begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix} = \mathfrak{s}_x \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix}_x + \mathfrak{s}_y \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix}_y + \mathfrak{s}_z \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix}_z, \quad (12)$$

wo

$$\begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix}_{\bar{x}} = \sum_i \bar{x}_{kk'}^i (\varphi_{kk'}^i)_{xy}. \quad (13)$$

Diese Ausdrücke sind in kk' schief symmetrisch (Enc. § 15); es ist also, wenn $k = k'$ ist:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ k \ k \\ x \ y \end{bmatrix} = 0.$$

Im übrigen folgt aus (4), (6) und (13):

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ x \end{bmatrix}_x &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_z = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_y = -\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_z = -\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_y = -\frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 C_x \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ x \end{bmatrix}_y &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = +\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_y = +\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = +\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 C_y \\ \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ x \end{bmatrix}_z &= \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = 0 \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

Da nämlich $z_{12}^{l_1 l_2 l_3} = -z_{12}^{l_1 l_2 (1-l_3)}$, dagegen $(\varphi_{12}^{l_1 l_2 l_3})_{xx} = (\varphi_{12}^{l_1 l_2 (1-l_3)})_{xx}$ ist, so heben sich die Glieder der Summe (13) hier paarweise weg.

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_x &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_y = -\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_y = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 D_x \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_y &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = +\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_y = +\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = +\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 D_y \\ \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_z &= \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ z \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = 0 \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_x &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_y = -\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ z \ z \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = -\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ x \ x \end{bmatrix}_y = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 E_x \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_y &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = +\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ z \ z \end{bmatrix}_y = +\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_x = +\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 E_y \\ \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ z \ z \end{bmatrix}_z &= \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ y \ y \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ z \ z \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ y \ y \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ x \ x \end{bmatrix}_z = 0 \end{aligned} \right\} \quad (14c)$$

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ y \end{bmatrix}_x &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ x \end{bmatrix}_z = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ z \end{bmatrix}_y = +\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ y \end{bmatrix}_x = +\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ x \end{bmatrix}_z = +\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ z \end{bmatrix}_y = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 F_x \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ y \end{bmatrix}_y &= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ x \end{bmatrix}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ z \end{bmatrix}_z = -\begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ y \end{bmatrix}_y = -\begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ x \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ z \end{bmatrix}_z = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 F_y \\ \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ x \ y \end{bmatrix}_z &= \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ z \ x \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ y \ z \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ x \ y \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ z \ x \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ y \ z \end{bmatrix}_x = 0 \end{aligned} \right\} \quad (14d)$$

$$\pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 2 \\ z \ x \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 3 \\ y \ z \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \ 4 \\ x \ y \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \ 4 \\ z \ x \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 4 \ 2 \\ y \ z \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \ 3 \\ x \ y \end{bmatrix}_y = 0$$

aus demselben Grunde wie bei (14a), nur kehrt hier $(\varphi_{12})_{zx}$ sein Vorzeichen um, während x_{12}^l unverändert bleibt.

$$\left. \begin{aligned} \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_y &= \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_z = 0 \\ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_z &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_y = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_x = -\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_z = -\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_y = -\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_x = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 G_z \end{aligned} \right\} (14e)$$

$$\left. \begin{aligned} \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_x &= \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_y = 0 \\ \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_y &= \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_z = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_y = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_x = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_z = 0 \\ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_z &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_y = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_x = +\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix}_z = +\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix}_y = +\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix}_x = \frac{4\pi i e^2}{\delta^2} N^2 H_z \end{aligned} \right\} (14f)$$

6. Beziehungen zwischen den Potentialen. Elektrische Kräfte kann man über alle Zellen eines unendlichen Gitters nur summieren, wenn die Summe aller Ladungen in der Zelle Null ist. Diese Bedingung ist bei unseren Kristallen in ihrer Gesamtheit natürlich erfüllt. Dagegen wird sie verletzt, sobald wir uns auf die Betrachtung von zwei beliebigen einfachen Gittern beschränken, d. h. bei der Bildung der $\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}$. Damit diese Symbole, die ja Summen über den Zellenindex l darstellen, einen Sinn haben, ist es nötig, dem Kristall eine stetig verteilte Raumladung zuzuschreiben, die die Ladung des Gitters k gerade ausgleicht. Das heißt: die potentielle Energie des Gitters k auf das Teilchen r_k^0

$$\Phi_{k k'} = \sum_l \Phi_{k l}^l,$$

muß der Bedingung gehorchen:

$$\text{div grad } \Phi_{k k'} = \begin{bmatrix} k k' \\ x x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k k' \\ y y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k k' \\ z z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e_k e_{k'}}{\Delta}.$$

Zerlegt man die Klammersymbole nach Potenzen von τ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ x x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ y y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ z z \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e_k e_{k'}}{\Delta}, \\ \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ x x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ y y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ k k' \\ z z \end{bmatrix} &= 0, \end{aligned}$$

oder, wenn wir die Abkürzungen (7a), (9) und (14) einführen:

$$\left. \begin{aligned} A^{(\alpha)} &= \frac{1}{3} \\ A^{(\kappa)} &= \frac{1}{3} \\ C^{(\alpha)} + D^{(\alpha)} + E^{(\alpha)} &= 1 \\ C^{(\kappa)} + D^{(\kappa)} + E^{(\kappa)} &= 1 \\ C^{(\varepsilon)} + D^{(\varepsilon)} + E^{(\varepsilon)} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Also wegen (10):

$$\left. \begin{aligned} A^{(\varepsilon)} &= -1 \\ C_x + D_x + E_x &= 0 \\ C_y + D_y + E_y &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Der Vollständigkeit wegen seien hier auch noch die übrigen Beziehungen zusammengestellt, die zwischen den Potentialen bestehen:

$$C^{(\alpha)} = C^{(\varepsilon)}, \quad D^{(\alpha)} = D^{(\varepsilon)}, \quad E^{(\alpha)} = E^{(\varepsilon)}, \quad F^{(\alpha)} = F^{(\varepsilon)}, \quad (16)$$

denn sie hängen nur vom Ort der Ladungen, nicht mehr von ihrer Größe ab. Anion und Elektronenschwerpunkt fallen aber in unserem Modell zusammen:

$$\left. \begin{aligned} B^{(\alpha)} &= 0, & F^{(\kappa)} &= 0 \\ G^{(\kappa)} &= G^{(\alpha)} = G^{(\varepsilon)} = 0 \\ H^{(\kappa)} &= H^{(\alpha)} = H^{(\varepsilon)} = 0 \\ C_z &= D_z = E_z = F_z = 0 \\ G_x &= G_y = H_x = H_y = 0 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

7. Aufstellung und Vereinfachung der Bewegungsgleichungen. Die potentielle Energie des Kristallgitters sei Φ . Wir entwickeln Φ nach den Verrückungen u_k^l der resonanzfähigen Elektronen (Enc. Gleichung 18):

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots \quad (18)$$

Dabei ist die Konstante Φ_0 ohne Bedeutung. Φ_1 muß Null sein, damit für $u_k^l = 0$ Gleichgewicht herrscht. Somit ist das erste für uns wesentliche Glied der potentiellen Energie das quadratische

$$\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{l'l'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} (u_k^l - u_{k'}^{l'}) (u_{ky}^l - u_{k'y}^{l'}) \quad (19)$$

(Enc. Gleichung 18'). Da u_k^l nur dann wesentlich von Null verschieden ist, wenn $k = k_\varepsilon$ ist, so enthält diese Summe nur solche Glieder, in denen entweder k oder k' ein Elektron bezeichnet. Wir lassen daher k nur die Werte k_ε durchlaufen, k' kann jedes Teilchen der Basis bezeichnen. Wir müssen dann allerdings die Summenglieder mit k'_κ und k'_α doppelt zählen, weil sie in (19) einmal als $k_\varepsilon k'_\kappa$, dann aber auch als $k_\kappa k'_\varepsilon$ enthalten sind.

Wir zerlegen nun die Summe (19) in zwei Teile, in deren erstem $k' = k'_\varepsilon$, im zweiten $k' = k'_\alpha$, k'_α ist. In der zweiten Teilsumme ist $u_{k'}^l = 0$, es bleibt also von dem Produkt $(u_{kx}^l - u_{k'x}^l)(u_{ky}^l - u_{k'y}^l)$ nur das Glied $u_{kx}^l u_{ky}^l$ stehen. In der ersten multiplizieren wir diese Klammern aus und fassen die Glieder paarweise zusammen:

$$\Phi_2 = \left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{l l'} \sum_{xy} (\varphi_{k k'}^{l-l'})_{xy} (u_{kx}^l u_{ky}^l - u_{kx}^l u_{k'y}^l) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\alpha, \alpha} \sum_{l l'} \sum_{xy} (\varphi_{k k'}^{l-l'})_{xy} u_{kx}^l u_{ky}^l \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

In diesem Ausdrucke kann man in dem ersten Gliede der ersten Teilsumme und in der zweiten Teilsumme die Summation über l' ausführen. Unter Berücksichtigung von (10) ergibt sich dann:

$$\Phi_2 = \left. \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \sum_{l l'} \sum_{xy} (\varphi_{k k'}^{l-l'})_{xy} u_{kx}^l u_{k'y}^l \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k_\varepsilon k'_\alpha, \alpha} \sum_{xy} \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] \sum_l u_{kx}^l u_{ky}^l \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Nun ist die Kraft, die auf das Teilchen $r_{k_\varepsilon}^l$ wirkt (vgl. § 4 letzten Absatz):

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{k_\varepsilon x}^l &= -\frac{\partial \Phi}{\partial u_{kx}^l} - Nm \omega_c^2 u_{kx}^l, \\ \mathfrak{R}_{k_\varepsilon x}^l &= -Nm \omega_c^2 u_{kx}^l + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{l'} \sum_y \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] u_{k'y}^{l'} - \sum_y u_{ky}^l \sum_{k'_\alpha, \alpha} \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right]. \end{aligned}$$

Wir machen nun den Ansatz ebener Wellen:

$$u_k^l = u_k e^{i\omega t + i\tau(\beta_1 r_k^l)},$$

und stellen die Bewegungsgleichungen auf, wobei wir nur die von τ unabhängigen Glieder berücksichtigen:

$$Nm(\omega^2 - \omega_c^2) u_{kx} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_y \left[\begin{matrix} 0 \\ k k' \\ xy \end{matrix} \right] u_{k'y} - \sum_y u_{ky} \sum_{k'_\alpha, \alpha} \left[\begin{matrix} 0 \\ k k' \\ xy \end{matrix} \right] = 0. \quad (22)$$

Diese ganze Gleichung dividieren wir durch $\frac{4\pi e^2 N^2}{A}$ und führen folgende Bezeichnungen ein:

$$\left. \begin{aligned} \omega^2 \cdot \frac{m A}{4\pi N e^2} &= \Omega; & \omega_c^2 \cdot \frac{m A}{4\pi N e^2} &= \Omega_c; \\ \Omega - \Omega_c &= W. \\ \frac{B^{(\infty)} - F^{(\alpha)}}{N} &= J. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Dann läßt sich, unter Berücksichtigung von (10), (15), (16) und (17), das Koeffizientenschema des Gleichungssystems (22) schreiben:

u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$A+W$	J	J	C	F	0	D	0	F	E	0	0
J	$A+W$	J	F	D	0	0	E	0	0	C	F
J	J	$A+W$	0	0	E	F	0	C	0	F	D
C	F	0	$A+W$	J	$-J$	E	0	0	D	0	$-F$
F	D	0	J	$A+W$	$-J$	0	C	$-F$	0	E	0
0	0	E	$-J$	$-J$	$A+W$	0	$-F$	D	$-F$	0	C
D	0	F	E	0	0	$A+W$	$-J$	J	C	$-F$	0
0	E	0	0	C	$-F$	$-J$	$A+W$	$-J$	$-F$	D	0
F	0	C	0	$-F$	D	J	$-J$	$A+W$	0	0	E
E	0	0	D	0	$-F$	C	$-F$	0	$A+W$	$-J$	$-J$
0	C	F	0	E	0	$-F$	D	0	$-J$	$A+W$	J
0	F	D	$-F$	0	C	0	0	E	$-J$	J	$A+W$

(24)

Hierbei ist zu A der Index α , zu C, D, E, F der Index ε zu ergänzen.

In diesem Gleichungssystem kehren wir die Vorzeichen der 6., 8., 11. und 12. Gleichung um. Dann läßt es sich leicht zerlegen in zwei Systeme von je sechs Gleichungen, indem man die anderen sechs Gleichungen einmal zu den oberen addiert, dann davon subtrahiert, und Unbekannte mit gleichen Koeffizienten zusammenfaßt. Das ergibt die zwei Systeme:

I.

$u_{1x} + u_{3x}$	$u_{1y} - u_{3y}$	$u_{1z} + u_{3z}$	$u_{2x} + u_{4x}$	$u_{2y} - u_{4y}$	$-u_{2z} - u_{4z}$
$A + D + W$	J	$J + F$	$C + E$	F	0
J	$A - E + W$	J	F	$-C + D$	$-F$
$J + F$	J	$A + C + W$	0	$-F$	$-D - E$
$C + E$	F	0	$A + D + W$	J	$J + F$
F	$-C + D$	$-F$	J	$A - E + W$	J
0	$-F$	$-D - E$	$J + F$	J	$A + C + W$

II.

$u_{1x} - u_{3x}$	$u_{1y} + u_{3y}$	$u_{1z} - u_{3z}$	$u_{2x} - u_{4x}$	$u_{2y} + u_{4y}$	$-u_{2z} + u_{4z}$
$A - D + W$	J	$J + F$	$C - E$	F	0
J	$A + E + W$	J	F	$C + D$	F
$J - F$	J	$A - C + W$	0	F	$D - E$
$C - E$	F	0	$A - D + W$	J	$J - F$
F	$C + D$	F	J	$A + E + W$	J
0	F	$D + E$	$J - F$	J	$A - C + W$

(25)

Jedes dieser Systeme läßt sich auf dieselbe Art wieder in zwei Systeme von je drei Gleichungen mit drei Unbekannten zerlegen:

I.

$$\begin{array}{ccc} u_{1x} + u_{2x} + u_{3x} + u_{4x} & u_{1y} + u_{2y} - u_{3y} - u_{4y} & u_{1z} - u_{2z} + u_{3z} - u_{4z} \\ A + C + D + E + W & A - C + \frac{J+F}{J-F} D - E + W & A + C - \frac{J+F}{J-F} D - E + W \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{ccc} u_{1x} - u_{2x} + u_{3x} - u_{4x} & u_{1y} - u_{2y} - u_{3y} + u_{4y} & u_{1z} + u_{2z} + u_{3z} + u_{4z} \\ A - C + D - E + W & A + C - \frac{J-F}{J+F} D - E + W & A + C + \frac{J+F}{J+F} D + E + W \end{array}$$

III.

$$\begin{array}{ccc} u_{1x} + u_{2x} - u_{3x} - u_{4x} & u_{1y} + u_{2y} + u_{3y} + u_{4y} & u_{1z} - u_{2z} - u_{3z} + u_{4z} \\ A + C - D - E + W & A + C + \frac{J+F}{J-F} D + E + W & A - C + \frac{J-F}{J+F} D - E + W \end{array}$$

IV.

$$\begin{array}{ccc} u_{1x} - u_{2x} - u_{3x} + u_{4x} & u_{1y} - u_{2y} + u_{3y} - u_{4y} & u_{1z} + u_{2z} - u_{3z} - u_{4z} \\ A - C - D + E + W & A - C - \frac{J-F}{J-F} D + E + W & A - C - \frac{J-F}{J-F} D + E + W \end{array}$$

(26)

Die Gleichungssysteme (26) I bis III haben untereinander genau das gleiche Koeffizientenschema. Sie entstehen auseinander, wenn man die Verrückungsvektoren u_k einer der dreizähligen Deckoperationen des Gitters unterwirft.

Das System IV ist besonders einfach gebaut und läßt sich zerlegen in drei voneinander unabhängige Gleichungen, indem man erstens alle drei Gleichungen addiert, zweitens die erste verdoppelt und die beiden anderen davon subtrahiert, drittens die dritte von der zweiten subtrahiert. Dann ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } (A - C - D + E + 2J - 2F + W) \\ \quad \cdot (u_{1x} - u_{2x} - u_{3x} + u_{4x} + u_{1y} - u_{2y} + u_{3y} - u_{4y} + u_{1z} \\ \quad + u_{2z} - u_{3z} - u_{4z}) = 0, \\ \text{II. } (A - C - D + E - J + F + W) \\ \quad \cdot (2u_{1x} - 2u_{2x} - 2u_{3x} + 2u_{4x} - u_{1y} + u_{2y} - u_{3y} + u_{4y} \\ \quad - u_{1z} - u_{2z} + u_{3z} + u_{4z}) = 0, \\ \text{III. } (A - C - D + E - J + F + W) \\ \quad \cdot (-u_{1y} + u_{2y} - u_{3y} + u_{4y} + u_{1z} + u_{2z} - u_{3z} - u_{4z}) = 0 \end{array} \right\} (27)$$

8. Berechnung der Eigenschwingungen. In Gleichung (24) und den folgenden daraus abgeleiteten Gleichungen sind alle Koeffizienten aus der Gitterstruktur bekannt bis auf J , das noch die unbekannte Zahl N enthält, und W , die Differenz $\Omega - \Omega_c$. Für W läßt sich sofort eine Bestimmungsgleichung aufstellen, da ja die Determinante des Systems (24) verschwinden muß. Um N zu bestimmen, machen wir zunächst die Hilfsannahme $N \gg 1$, also

$$J = \frac{B^{(\alpha)} - F^{(\alpha)}}{N} \ll F.$$

Wir vernachlässigen also vorläufig J neben F , berechnen unter dieser Voraussetzung den Brechungsindex und bestimmen durch Vergleichen der berechneten und beobachteten Dispersionskurve einen verbesserten Wert von N . Mit diesem gehen wir wieder in (24) ein und wiederholen die ganze Rechnung. Es wird sich zeigen, daß dies Näherungsverfahren schon beim ersten Schritt den richtigen Wert für N liefert (vgl. § 2).

Wir setzen also zunächst $N = \infty$, $J = 0$ und setzen die Determinante von (24) gleich Null, d. h. eine der Determinanten von (26) I bis III oder einen der Koeffizienten von (27) I bis III. Dann habe

$$(26) \text{ I bis III die Wurzeln } W_1^\infty, W_2^\infty, W_3^\infty,$$

$$(27) \text{ II und III } W_4^\infty = -A + C + D - E - F,$$

$$(27) \text{ I } W_5^\infty = -A + C + D - E + 2F.$$

Setzt man nacheinander $W_1^\infty, W_2^\infty, W_3^\infty$ in (26) I ein, so erhält man als Lösungen:

$$\left. \begin{aligned} & (u_{1x} + u_{2x} + u_{3x} + u_{4x}) : (u_{1y} + u_{2y} - u_{3y} - u_{4y}) : (u_{1z} - u_{2z} + u_{3z} - u_{4z}) \\ & = p_1^\infty : q_1^\infty : r_1^\infty \quad \text{bzw.} \quad p_2^\infty : q_2^\infty : r_2^\infty \quad \text{bzw.} \quad p_3^\infty : q_3^\infty : r_3^\infty. \end{aligned} \right\} (28)$$

Dieselben drei Proportionen liefert (26) II für:

$$(u_{1z} + u_{2z} + u_{3z} + u_{4z}) : (u_{1x} - u_{2x} + u_{3x} - u_{4x}) : (u_{1y} - u_{2y} - u_{3y} + u_{4y})$$

und (26) III für

$$(u_{1y} + u_{2y} + u_{3y} + u_{4y}) : (u_{1z} - u_{2z} - u_{3z} + u_{4z}) : (u_{1x} + u_{2x} - u_{3x} - u_{4x}).$$

Wir normieren die pqr so, daß

$$p_s^2 + q_s^2 + r_s^2 = \frac{1}{4} \quad (29)$$

wird. Die Orthogonalitätsbedingung

$$p_s p_{s'} + q_s q_{s'} + r_s r_{s'} = 0 \quad (30)$$

ist von selbst erfüllt, da die pqr den Richtungskosinus der Hauptachsen in dem Ellipsoid proportional sind, das durch die Matrix der Gleichung (26) I gegeben wird.

Nun läßt sich das Schema der normierten Eigenschwingungen a_{kj} aufstellen [vgl. Enc. (112)]. Es ist

$$a_{k j x} \cdot \sqrt{Nm} :$$

		W_1			W_2			W_3			W_4		W_5
k	$j =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	x	p_1	r_1	q_1	p_2	r_2	q_2	p_3	r_3	q_3	2α	0	γ
	y	q_1	p_1	r_1	q_2	p_2	r_2	q_3	p_3	r_3	$-\alpha$	$-\beta$	γ
	z	r_1	q_1	p_1	r_2	q_2	p_2	r_3	q_3	p_3	$-\alpha$	$+\beta$	γ
2	x	p_1	r_1	$-q_1$	p_2	r_2	$-q_2$	p_3	r_3	$-q_3$	-2α	0	$-\gamma$
	y	q_1	p_1	$-r_1$	q_2	p_2	$-r_2$	q_3	p_3	$-r_3$	α	$+\beta$	$-\gamma$
	z	$-r_1$	$-q_1$	p_1	$-r_2$	$-q_2$	p_2	$-r_3$	$-q_3$	p_3	$-\alpha$	$+\beta$	γ
3	x	p_1	$-r_1$	q_1	p_2	$-r_2$	q_2	p_3	$-r_3$	q_3	-2α	0	$-\gamma$
	y	$-q_1$	p_1	$-r_1$	$-q_2$	p_2	$-r_2$	$-q_3$	p_3	$-r_3$	$-\alpha$	$-\beta$	γ
	z	r_1	$-q_1$	p_1	r_2	$-q_2$	p_2	r_3	$-q_3$	p_3	α	$-\beta$	$-\gamma$
4	x	p_1	$-r_1$	$-q_1$	p_2	$-r_2$	$-q_2$	p_3	$-r_3$	$-q_3$	2α	0	γ
	y	$-q_1$	p_1	r_1	$-q_2$	p_2	r_2	$-q_3$	p_3	r_3	α	$+\beta$	$-\gamma$
	z	$-r_1$	q_1	p_1	$-r_2$	q_2	p_2	$-r_3$	q_3	p_3	α	$-\beta$	$-\gamma$

(31)

Dabei sind die $\alpha \beta \gamma$ noch so zu bestimmen, daß $\sum_k Nm a_{kj}^2 = 1$ wird, d. h.

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{24}}, \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{8}}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{12}}.$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese a_{kj} alle Bedingungen erfüllen, die für sie bestehen:

1. Sie befriedigen die Gleichungen (24).
2. Das Schema ist orthogonal:

$$Nm \sum_k a_{kj}^2 = 1, \quad Nm \sum_k a_{kj} a_{kj'} = 0.$$

Man kann also auch die zugehörigen Eigenmomente \mathfrak{L}_j berechnen [Enc. (173)]

$$\mathfrak{L}_j = \frac{Ne}{\Delta} \sum_k a_{kj} :$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{L}_1 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_1 i_1, & \mathfrak{L}_7 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_3 i_1, \\ \mathfrak{L}_2 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_1 i_2, & \mathfrak{L}_8 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_3 i_2, \\ \mathfrak{L}_3 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_1 i_3, & \mathfrak{L}_9 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_3 i_3, \\ \mathfrak{L}_4 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_2 i_1, & \mathfrak{L}_{10} &= 0, \\ \mathfrak{L}_5 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_2 i_2, & \mathfrak{L}_{11} &= 0, \\ \mathfrak{L}_6 &= \frac{e\sqrt{N}}{\sqrt{m}\Delta} \cdot 4p_2 i_3, & \mathfrak{L}_{12} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Dann wird der Brechungsindex gegeben durch:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi A}{3} \sum \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad [\text{Enc. (196)}] \quad (33)$$

oder, unter Benutzung der Abkürzungen (23) und der Werte für \mathfrak{L}_j :

$$n^2 - 1 = 16 \sum_{s=1}^3 \frac{p_s^2}{W_s - W}. \quad (33a)$$

Nun ist

$$W = \frac{mJ}{4\pi Nc^2} (\omega^2 - \omega_c^2),$$

man hat also, wenn man die Formel (33a) mit dem empirischen Verlauf des Brechungsindex vergleicht, ein Mittel, um N und ω_c zu bestimmen. Mit dem so gefundenen Wert von N wiederholt man die Rechnung und erhält verbesserte Werte für W_s , p_s , q_s , r_s und \mathfrak{L}_j .

Um die endgültige Formel für den Brechungsindex aufzustellen, ist es nötig, noch den Einfluß von etwa vorhandenen ultraroten Eigenfrequenzen zu berücksichtigen. Es ist also:

$$n^2 - 1 = 16 \sum \frac{p_s^2}{W_s - W} + f(\omega, \omega_r). \quad (33b)$$

Dabei ist nach Enc. (223):

$$f = \frac{e_i^2}{J} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2} \quad (34)$$

unter der Annahme, daß im wesentlichen nur zwei Ionenarten an der Schwingung beteiligt sind, etwa Na^+ und $(\text{ClO}_3)^-$. e_i bedeutet die Ladung dieser Ionen, m_1 und m_2 ihre Masse, ω_r die ultrarote Eigenfrequenz, die man etwa aus dem Schmelzpunkt der Kristalle nach F. A. Lindemann¹⁾ berechnen kann:

$$\omega_r = 2,12 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}, \quad (35)$$

wo T_s die absolute Temperatur des Schmelzpunktes,
 M das Molekulargewicht,

$V = \frac{M}{\rho}$ das Molvolumen ist.

¹⁾ F. A. Lindemann, Phys. ZS. 11, 609, 1910.

Durch (33b) wird die Möglichkeit gegeben, auch für die Eigenfrequenz der Resonanzelektronen ω_e einen verbesserten Wert zu finden.

9. Das optische Drehungsvermögen. Für das Drehungsvermögen sind von besonderer Bedeutung die Größen

$$(jj') = \sum_{k \varepsilon k \varepsilon'} \sum_{x y} \begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix} a_{k j x} a_{k' j' y} \quad (36)$$

[Enc. (117)].

Der Gyrationvektor hat dann die Form [Enc. (178)]:

$$\mathfrak{G} = -\frac{i\tau}{2} \Delta \sum_{jj'} \frac{(jj') [\mathfrak{L}_j \mathfrak{L}_{j'}]}{(\omega_j^2 - \omega^2)(\omega_{j'}^2 - \omega^2)}. \quad (37)$$

Es werden also nur die (jj') gebraucht, für die das Vektorprodukt $[\mathfrak{L}_j \mathfrak{L}_{j'}] \neq 0$ ist, d. h.:

$$\left. \begin{array}{llll} (12) (13) & (15) (16) & (18) (19) \\ (23) (24) & (26) (27) & (29) \\ (34) (35) & (37) (38) \\ (45) (46) & (48) (49) \\ (56) (57) & (59) \\ (67) (68) \\ (78) (79) \\ (89) \end{array} \right\} \quad (38)$$

Da die Symbole $\begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix}$ in kk' schief symmetrisch sind, kann man

(36) auch in der Form schreiben:

$$\begin{aligned} (jj') &= \sum_{k < k'} \sum_x \begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ x \end{bmatrix} (a_{k j x} a_{k' j' x} - a_{k' j x} a_{k j' x}) \\ &+ \sum_{k < k'} \sum_{x < y} \begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix} (a_{k j x} a_{k' j' y} - a_{k' j x} a_{k j' y} + a_{k j y} a_{k' j' x} - a_{k' j y} a_{k j' x}). \end{aligned}$$

Setzt man hier für die $a_{k j x}$ die Werte (31) ein, so ergibt sich folgende Rechnung, die hier nur für $(jj') = (1 \ 5)$ durchgeführt werden soll, für alle übrigen aber ganz analog verläuft:

Nm. (15)

$$\begin{aligned}
&= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (p_1 r_3 - p_1 r_3) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (-p_1 r_2 + p_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (q_1 p_3 - q_1 p_3) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (-q_1 p_2 + q_1 p_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (-r_1 q_3 + r_1 q_3) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (r_1 q_2 - r_1 q_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (p_1 p_2 - p_1 p_2 + q_1 r_2 - q_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (p_1 p_2 - p_1 p_2 + q_1 r_2 - q_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (-p_1 q_2 - p_1 q_2 + r_1 r_2 + r_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (p_1 q_2 + p_1 q_2 - r_1 r_2 - r_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (-q_1 q_2 - q_1 q_2 + r_1 p_2 + r_1 p_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (-q_1 q_2 - q_1 q_2 + r_1 p_2 + r_1 p_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (-p_1 r_2 - p_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (p_1 r_2 + p_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (q_1 p_2 + q_1 p_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (-q_1 p_2 - q_1 p_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (-r_1 q_2 - r_1 q_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (r_1 q_2 + r_1 q_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (p_1 p_2 - p_1 p_2 + q_1 r_2 - q_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (-p_1 p_2 + p_1 p_2 - q_1 r_2 + q_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (-p_1 q_2 - p_1 q_2 - r_1 r_2 - r_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (-p_1 q_2 - p_1 q_2 - r_1 r_2 - r_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (-q_1 q_2 + q_1 q_2 + r_1 p_2 - r_1 p_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (-q_1 q_2 + q_1 q_2 + r_1 p_2 - r_1 p_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (-p_1 r_2 - p_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} (-p_1 r_2 - p_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (q_1 p_2 + q_1 p_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & y \end{bmatrix} (q_1 p_2 + q_1 p_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (r_1 q_2 + r_1 q_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & z \end{bmatrix} (r_1 q_2 + r_1 q_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (p_1 p_2 - p_1 p_2 - q_1 r_2 + q_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & y \end{bmatrix} (p_1 p_2 - p_1 p_2 - q_1 r_2 + q_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (p_1 q_2 - p_1 q_2 - r_1 r_2 + r_1 r_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ z & x \end{bmatrix} (p_1 q_2 - p_1 q_2 - r_1 r_2 + r_1 r_2) \\
&+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (q_1 q_2 + q_1 q_2 + r_1 p_2 + r_1 p_2) &+ \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ y & z \end{bmatrix} (-q_1 q_2 - q_1 q_2 - r_1 p_2 - r_1 p_2)
\end{aligned}$$

Dies läßt sich, unter Berücksichtigung von (12) und (14), zusammenfassen:

$$(15) = \frac{4 \pi i e^2 N}{\delta^2 m} \cdot 4 \mathfrak{S}_x \{ -p_1 r_2 (D_x + E_y) + q_1 p_2 (E_x + C_y) \\ - r_1 q_2 (C_x - D_y) - p_1 q_2 (F_x G_z) + r_1 p_2 (F_y + H_z) \\ - r_1 r_2 (F_x - G_z) + q_1 q_2 (F_y - H_z) \}.$$

Die entsprechende Rechnung liefert allgemein:

$$(j j') = \frac{4 \pi i e^2 N}{\delta^2 m} \cdot 4 \mathfrak{S}_x \{ s s' \}, \quad (39)$$

wo $\{s s'\}$ eine Abkürzung ist für

$$\left. \begin{aligned} \{s s'\} = & -p_s r_{s'} (D_x + E_y) + q_s p_{s'} (E_x + C_y) - r_s q_{s'} (C_x - D_y) \\ & -p_s q_{s'} (F_x + G_z) + r_s p_{s'} (F_y + H_z) \\ & -r_s r_{s'} (F_x - G_z) + q_s q_{s'} (F_y - H_z) \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

und die $x s s'$ den $j j'$ nach folgendem Schema zugeordnet sind:

j	j'	x	s	s'	j	j'	x	s	s'	j	j'	x	s	s'
1	2	\mathfrak{z}	1	1	2	3	x	1	1	3	1	y	1	1
1	5	\mathfrak{z}	1	2	2	6	x	1	2	3	4	y	1	2
1	8	\mathfrak{z}	1	3	2	9	x	1	3	3	7	y	1	3
4	2	\mathfrak{z}	2	1	5	3	x	2	1	6	1	y	2	1
4	5	\mathfrak{z}	2	2	5	6	x	2	2	6	4	y	2	2
4	8	\mathfrak{z}	2	3	5	9	x	2	3	6	7	y	2	3
7	2	\mathfrak{z}	3	1	8	3	x	3	1	9	1	y	3	1
7	5	\mathfrak{z}	3	2	8	6	x	3	2	9	4	y	3	2
7	8	\mathfrak{z}	3	3	8	9	x	3	3	9	7	y	3	3

(41)

Nun ist, wenn man berücksichtigt, daß $(j j') [\mathfrak{L}_j \mathfrak{L}_{j'}] = (j' j) [\mathfrak{L}_{j'} \mathfrak{L}_j]$ ist, der Gyrationvektor \mathfrak{G} so darzustellen:

$$\mathfrak{G} = -i \tau \mathcal{A} \left\{ \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2} \left[(12) [\mathfrak{L}_1 \mathfrak{L}_2] + (23) [\mathfrak{L}_2 \mathfrak{L}_3] + (31) [\mathfrak{L}_3 \mathfrak{L}_1] \right] \right. \\ + \frac{1}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2} \left[(45) [\mathfrak{L}_4 \mathfrak{L}_5] + (56) [\mathfrak{L}_5 \mathfrak{L}_6] + (64) [\mathfrak{L}_6 \mathfrak{L}_4] \right] \\ + \frac{1}{(\omega_3^2 - \omega^2)^2} \left[(78) [\mathfrak{L}_7 \mathfrak{L}_8] + (89) [\mathfrak{L}_8 \mathfrak{L}_9] + (97) [\mathfrak{L}_9 \mathfrak{L}_7] \right] \\ + \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2)} \left[(15) [\mathfrak{L}_1 \mathfrak{L}_5] + (26) [\mathfrak{L}_2 \mathfrak{L}_6] + (34) [\mathfrak{L}_3 \mathfrak{L}_4] \right. \\ \left. + (42) [\mathfrak{L}_4 \mathfrak{L}_2] + (53) [\mathfrak{L}_5 \mathfrak{L}_3] + (61) [\mathfrak{L}_6 \mathfrak{L}_1] \right] \\ + \frac{1}{(\omega_2^2 - \omega^2)(\omega_3^2 - \omega^2)} \left[(48) [\mathfrak{L}_4 \mathfrak{L}_8] + (59) [\mathfrak{L}_5 \mathfrak{L}_9] + (67) [\mathfrak{L}_6 \mathfrak{L}_7] \right. \\ \left. + (75) [\mathfrak{L}_7 \mathfrak{L}_5] + (86) [\mathfrak{L}_8 \mathfrak{L}_6] + (94) [\mathfrak{L}_9 \mathfrak{L}_4] \right] \\ \left. + \frac{1}{(\omega_3^2 - \omega^2)(\omega_1^2 - \omega^2)} \left[(72) [\mathfrak{L}_7 \mathfrak{L}_2] + (83) [\mathfrak{L}_8 \mathfrak{L}_3] + (91) [\mathfrak{L}_9 \mathfrak{L}_1] \right. \right. \\ \left. \left. + (18) [\mathfrak{L}_1 \mathfrak{L}_8] + (29) [\mathfrak{L}_2 \mathfrak{L}_9] + (37) [\mathfrak{L}_3 \mathfrak{L}_7] \right] \right\} \quad (42)$$

Drückt man hierin die (jj') und \mathfrak{L}_j nach (39) und (32) aus, und führt an Stelle der ω die \mathfrak{Q} ein nach (23), so wird

$$\mathfrak{G} = \frac{64 \mathfrak{s} \tau \delta}{4 \pi} \left(\frac{p_1^2 \{11\}}{(\mathfrak{Q}_1 - \mathfrak{Q})^2} + \frac{p_2^2 \{22\}}{(\mathfrak{Q}_2 - \mathfrak{Q})^2} + \frac{p_3^2 \{33\}}{(\mathfrak{Q}_3 - \mathfrak{Q})^2} \right. \\ \left. + \frac{p_1 p_2 (\{12\} + \{21\})}{(\mathfrak{Q}_1 - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_2 - \mathfrak{Q})} + \frac{p_2 p_3 (\{23\} + \{32\})}{(\mathfrak{Q}_2 - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_3 - \mathfrak{Q})} \right. \\ \left. + \frac{p_3 p_1 (\{31\} + \{13\})}{(\mathfrak{Q}_3 - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_1 - \mathfrak{Q})} \right). \quad (43)$$

Die skalare Gyration [vgl. Enc. (199)]

$$g = (\mathfrak{s} \mathfrak{G})$$

ist somit:

$$g = 64 \frac{\tau \delta}{4 \pi} \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{(\mathfrak{Q}_s - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_{s'} - \mathfrak{Q})} \left\{ \right. \\ \left. = 32 \frac{\delta n}{\lambda_0} \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{(\mathfrak{Q}_s - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_{s'} - \mathfrak{Q})} \right\} \quad (44)$$

wo n den Brechungsindex und λ_0 die Wellenlänge im Vakuum bedeutet.

Die spezifische Drehung ϱ (pro cm) ist nun

$$\varrho = \frac{\omega g}{2 c n} = \frac{\pi g}{\lambda_0 n}$$

in Bogenmaß, oder

$$\varrho^0 = \frac{g \cdot 180^0}{\lambda_0 n} \left\{ \right. \\ \left. = \frac{32 \delta}{\lambda_0^2} \cdot 180^0 \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{(\mathfrak{Q}_s - \mathfrak{Q})(\mathfrak{Q}_{s'} - \mathfrak{Q})} \right\} \quad (45)$$

Zur numerischen Rechnung empfiehlt es sich, die Formeln (33b) und (45) in Potenzreihen nach \mathfrak{Q} zu entwickeln. Das ergibt:

$$n^2 - 1 = 16 \left(\sum_s \frac{p_s^2}{\mathfrak{Q}_s} + \mathfrak{Q} \sum_s \frac{p_s^2}{\mathfrak{Q}_s^2} + \mathfrak{Q}^2 \sum_s \frac{p_s^2}{\mathfrak{Q}_s^3} + \dots \right) + f(\omega, \omega_r). \quad (46)$$

$$\varrho^0 = 32 \delta \cdot 180^0 \cdot \frac{N e^2}{\pi m \mathcal{A} c^2} \left(\mathfrak{Q} \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{\mathfrak{Q}_s \mathfrak{Q}_{s'}} \right. \\ \left. + \mathfrak{Q}^2 \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{\mathfrak{Q}_s^2 \mathfrak{Q}_{s'}^3} (\mathfrak{Q}_s + \mathfrak{Q}_{s'}) \right. \\ \left. + \mathfrak{Q}^3 \sum_{s s'} \frac{p_s p_{s'} \{s s'\}}{\mathfrak{Q}_s^3 \mathfrak{Q}_{s'}^3} (\mathfrak{Q}_s^2 + \mathfrak{Q}_s \mathfrak{Q}_{s'} + \mathfrak{Q}_{s'}^2) + \dots \right). \quad (47)$$

II. Numerische Rechnung.

10. Berechnung der Klammersymbole mit Hilfe von Ewaldschen Reihen. Über die Berechnung der $\begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix}$ vgl. Enc., § 41 bis 43. Hier werde nur das dortige Endresultat angegeben:

$$\begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix} = e_k e_{k'} \left(\frac{\partial^2 P_{kk'}}{\partial x \partial y} (r) \right)_{r=r_k} = \begin{bmatrix} 0 \\ k & k' \\ x & y \end{bmatrix} + \tau \begin{bmatrix} 1 \\ k & k' \\ x & y \end{bmatrix} + \dots \quad (48)$$

$P_{kk'}$ läßt sich auf zwei Arten ausdrücken, je nachdem, ob man es aus den Wirkungen der einzelnen Gitterpunkte des einfachen Gitters k' auf den Punkt r_k additiv zusammensetzt, oder ob man es, als eine dreifach periodische Funktion des Ortes, durch eine Fourierreihe darstellt. Jede der beiden Darstellungen liefert für sich allein eine schlecht konvergierende Reihe für $P_{kk'}$. Man bekommt aber eine recht schnell konvergierende Darstellung, wenn man den Summationsbereich an einer geeigneten Stelle ε teilt und die beiden Teile nach den verschiedenen Methoden berechnet¹⁾. Es ergeben sich folgende Formeln:

$$\begin{aligned} & (P_{kk'})_1 \\ &= \frac{4\pi}{\Delta} e^{-i\tau(\xi, r_k - r_{k'})} \left(\sum_{\mathfrak{L}} e^{\frac{-\left[4\pi^2\mathfrak{L}^2 + 4\pi(\mathfrak{L}\xi)\tau + \tau^2\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right] \cdot \frac{1}{4\varepsilon^2} + i(2\pi\mathfrak{L} + \tau\xi, r - r_{k'})}}{4\pi^2\mathfrak{L}^2 + 4\pi\tau(\mathfrak{L}, \xi) + \tau^2\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)} \right. \\ & \quad \left. - \delta_{kk'} \left[i \frac{\sin \frac{\tau}{n} r}{r} + \frac{1}{2r} \left\{ e^{i\frac{\tau}{n}r} F\left(\varepsilon r + \frac{i\tau}{2\varepsilon n}\right) + e^{-i\frac{\tau}{n}r} F\left(\varepsilon r - \frac{i\tau}{2\varepsilon n}\right) \right\} \right] \right) \quad (49) \end{aligned}$$

Hierin bedeutet

\mathfrak{L} einen Summationsvektor, der alle ganzzahligen Punkte des Raumes außer $(0, 0, 0)$ durchläuft (in der Bezeichnung der Enc. ist $\mathfrak{L} = \frac{1}{2\pi} q^l$), ε eine willkürliche Konstante, die so bestimmt wird, daß sowohl P_1 als auch P_2 gut konvergieren,

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \text{ das Gaußsche Fehlerintegral,}$$

$$r = |r - r_{k'}|.$$

¹⁾ Ausführlicher dargestellt von M. Born, Enc., § 41 bis 43, und von P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.

$$(P_{kk'})_2 = \sum_l e^{i\tau} \left(\frac{1}{2r_l} \left\{ 2 \cos \frac{\tau r_l}{n} - e^{\frac{i\tau}{n} r_l} \cdot F\left(\varepsilon r_l + \frac{i\tau}{2n\varepsilon}\right) - e^{-\frac{i\tau}{n} r_l} \cdot F\left(\varepsilon r_l - \frac{i\tau}{2n\varepsilon}\right) \right\} \right), \quad (50)$$

wo $r_l = |\mathbf{r}_{k'}^l - \mathbf{r}|$ gesetzt ist.

$$P_{kk'} = (P_{kk'})_1 + (P_{kk'})_2. \quad (51)$$

Nun folgt aus (48):

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix} &= e_k e_{k'} \left(\frac{\partial^2 P_{kk'}}{\partial x \partial y} \right)_{\substack{\mathbf{r} = \mathbf{r}_k \\ \tau = 0}}, \\ \begin{bmatrix} 1 \\ k \ k' \\ x \ y \end{bmatrix} &= e_k e_{k'} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial^2 P_{kk'}}{\partial x \partial y} \right)_{\substack{\mathbf{r} = \mathbf{r}_k \\ \tau = 0}} \\ &= e_k e_{k'} \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{\partial P_{kk'}}{\partial \tau} \right)_{\substack{\mathbf{r} = \mathbf{r}_k \\ \tau = 0}} \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Wenn man nun in (49) $\tau = 0$ setzt und die imaginären Exponentialfunktionen zu trigonometrischen Funktionen zusammenfaßt, so wird:

$$(P_{kk'}^0)_1 = \frac{4\pi}{A} \cdot \frac{1}{4\pi^2} \sum_{(\mathfrak{Q})} e^{-\frac{\pi^2 \mathfrak{Q}^2}{\varepsilon^2}} \cdot \frac{\cos 2\pi (\mathfrak{Q}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'})}{\mathfrak{Q}^2} - \delta_{kk'} \cdot \frac{F(\varepsilon \mathbf{r})}{r}. \quad (53)$$

Dabei ist zu summieren nur noch über den Halbraum:

$$\mathfrak{Q}_x > 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{Q}_x = 0, \mathfrak{Q}_y > 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{Q}_x = \mathfrak{Q}_y = 0, \mathfrak{Q}_z > 0. \quad (53a)$$

$$(P_{kk'}^0)_2 = \sum_l \frac{1}{r_l} [1 - F(\varepsilon r_l)]. \quad (54)$$

Differenziert man aber zuerst nach τ und setzt dann erst $\tau = 0$, so ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} (P_{kk'}^1)_1 &= \left[\frac{\partial}{\partial \tau} (P_{kk'})_1 \right]_{\tau=0} \\ (P_{kk'}^1)_1 &= \frac{2i}{A} \left\{ (\mathfrak{Q}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'}) \cdot \frac{1}{\pi} \sum_{(\mathfrak{Q})} \frac{1}{\mathfrak{Q}^2} e^{-\frac{\pi^2 \mathfrak{Q}^2}{\varepsilon^2}} \cos 2\pi (\mathfrak{Q}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\pi^2} \sum_{\mathfrak{Q}} \frac{(\mathfrak{Q}, \mathfrak{Q})}{\mathfrak{Q}^2} \left(\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} + \frac{1}{\mathfrak{Q}^2} \right) e^{-\frac{\pi^2 \mathfrak{Q}^2}{\varepsilon^2}} \sin 2\pi (\mathfrak{Q}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'}) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Das Zusatzglied $\delta_{kk'} (\dots)$ kann hier weggelassen werden, da ja die Potentiale erster Ordnung nur für $k \neq k'$ von Null verschieden sind. (Vgl. § 5.)

$$(P_{kk'}^1)_2 = i \sum_l \frac{(\delta_{kk'} r_l^1)}{r_l} [1 - F(\varepsilon r_l)]. \quad (56)$$

Dann wird:

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix}_1 &= e_k e_{k'} \left(\frac{\partial^2 P_{kk'}^0}{\partial x \partial y} \right)_{r=r_k} \\ &= - \frac{4\pi e_k e_{k'}}{A} \cdot 2 \sum_{(l)} \frac{Q_x Q_y}{Q^2} e^{-\frac{\pi^2 Q^2}{\varepsilon^2}} \cos 2\pi (x_l, r_k - r_{k'}) - \delta_{kk'} \cdot f(\varepsilon). \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{F(\varepsilon r)}{r} \\ &= \lim \left\{ \alpha \beta \left(\frac{3}{r^3} F(\varepsilon r) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varepsilon}{r^2} e^{-\varepsilon^2 r^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot 2 \varepsilon^3 e^{-\varepsilon^2 r^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \delta_{xy} \left(-\frac{1}{r^3} F(\varepsilon r) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varepsilon}{r^2} e^{-\varepsilon^2 r^2} \right) \right\}, \end{aligned}$$

wo $\alpha = \frac{x}{r}$, $\beta = \frac{y}{r}$ gesetzt ist.

Entwickelt man diesen Ausdruck nach Potenzen von r und schreibt nur die negativen Potenzen und die konstanten Glieder auf, da die übrigen ja im lim doch verschwinden, so läßt sich der Limes leicht bilden:

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \alpha \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{3}{r^3} \left(\varepsilon r - \frac{\varepsilon^3 r^3}{3} + \dots \right) - \frac{3\varepsilon}{r^2} (1 - \varepsilon^2 r^2 + \dots) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (2\varepsilon^3 + \dots) \right] + \delta_{xy} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[-\frac{1}{r^3} \left(\varepsilon r - \frac{\varepsilon^3 r^3}{3} + \dots \right) + \frac{\varepsilon}{r^2} (1 - \varepsilon^2 r^2) \right] \right\} \\ f(\varepsilon) &= - \frac{4}{3} \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \delta_{xy}. \quad (57a) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ x y \end{bmatrix}_2 &= e_k e_{k'} \cdot \sum_l \left[\frac{1}{r_l^3} (3\alpha\beta - \delta_{xy}) (1 - F(\varepsilon r_l)) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon r_l e^{-\varepsilon^2 r_l^2} \right] \\ &\quad + \frac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \alpha\beta e^{-\varepsilon^2 r_l^2} \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Jetzt bedeutet $r_l = |r_{kk'}^l|$

$$\left[\begin{array}{c} 1 \\ k k' \\ x y \end{array} \right]_1 = - \frac{4 \pi i e_k e_{k'}}{\delta^2} \cdot \frac{2}{\delta} \sum_{(\mathfrak{Q})} e^{-\frac{\pi^2 \mathfrak{Q}^2}{\varepsilon^2}} \sin 2 \pi (\chi, r_k - r_{k'}) \cdot \left\{ \frac{\chi_x \chi_y}{\mathfrak{Q}^2} (\mathfrak{Q} \mathfrak{S}) \left[\frac{1}{\mathfrak{Q}^2} + \frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \right] - \frac{\mathfrak{S}_y \chi_x + \mathfrak{S}_x \chi_y}{2 \mathfrak{Q}^2} \right\} \quad (59)$$

$$\left[\begin{array}{c} 1 \\ k k' \\ x y \end{array} \right]_2 = e_k e_{k'} \sum_l (\mathfrak{S}, r_{kk'}^l) \left\{ \frac{1}{r_l^3} (3 \alpha \beta + \delta_{xy}) \left(1 - F(\varepsilon r) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon r e^{-\varepsilon^2 r^2} \right) + \frac{4 \varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \alpha \beta e^{-\varepsilon^2 r^2} \right\} \quad (60)$$

Jetzt fehlt zur numerischen Berechnung der Potentiale nur noch die Bestimmung von ε . Eine rohe Fehlerabschätzung ergibt, daß die günstigsten Werte von ε in der Gegend von $\sqrt{\pi}$ liegen. Man hat dann, wenn man nur die Glieder mit $|\mathfrak{Q}|$ bzw. $r_l \leq 3$ berücksichtigt, einen Fehler von der Größenordnung 0,5 Proz. zu erwarten.

Die Rechnungen sind durchgeführt worden für $\varepsilon = \sqrt{\pi}$ und außerdem zur Kontrolle für $\varepsilon = 2$. Es ergab sich:

$\varepsilon =$	$\sqrt{\pi}$	2	Mittel	$\varepsilon =$	$\sqrt{\pi}$	2	Mittel
$A^{(\alpha)}$	0,3333	0,3333	0,3333	$A^{(\kappa)}$	0,3333	0,3332	+ 0,3333
$C^{(\alpha)}$	- 0,2043	- 0,2038	- 0,2041	$B^{(\kappa)}$	+ 0,2420	+ 0,2417	+ 0,2419
$D^{(\alpha)}$	+ 0,3493	+ 0,3491	+ 0,3492	$C^{(\kappa)}$	+ 2,0378	+ 2,0378	+ 2,0378
$E^{(\alpha)}$	+ 0,8551	+ 0,8547	+ 0,8549	$D^{(\kappa)}$	- 0,7107	- 0,7105	- 0,7106
$F^{(\alpha)}$	- 0,1533	- 0,1533	- 0,1533	$E^{(\kappa)}$	- 0,3274	- 0,3270	- 0,3272

(61)

$\varepsilon =$	$\sqrt{\pi}$	2	Mittel	$\varepsilon =$	$\sqrt{\pi}$	2	Mittel
C_x	+ 0,1619	+ 0,1617	+ 0,1618	C_y	- 0,0331	- 0,0333	- 0,0332
D_x	- 0,0460	- 0,0459	- 0,0459	D_y	- 0,1494	- 0,1495	- 0,1494
E_x	- 0,1160	- 0,1158	- 0,1159	E_y	+ 0,1828	+ 0,1824	+ 0,1826
F_x	+ 0,0512	+ 0,0511	+ 0,0512	F_y	- 0,1076	- 0,1076	- 0,1076
G_x	+ 0,1776	+ 0,1774	+ 0,1775	H_x	- 0,2673	- 0,2673	- 0,2673

(62)

Man beachte, daß alle Beziehungen aus § 6 erfüllt sind.

11. Numerische Berechnung von N . Die Bestimmungsgleichung für W_s^∞ , (26 I), lautet also:

$$\begin{vmatrix} 1,3333 + W & - 0,1533 & - 0,1533 \\ - 0,1533 & + 0,0316 + W & + 0,1533 \\ - 0,1533 & + 0,1533 & - 1,0748 + W \end{vmatrix} = 0 \quad (63)$$

oder

$$W^3 + 0,2901 W^2 - 1,4951 W - 0,0449 = 0.$$

Diese Gleichung hat die Wurzeln:

$$W_1^\infty = +1,103$$

$$W_2^\infty = -0,030$$

$$W_3^\infty = -1,363.$$

Setzt man diese Werte nacheinander in (63) ein und löst das zugehörige System linearer Gleichungen, so ergibt sich:

$$p_1^\infty = +0,0272 \quad p_2^\infty = +0,0652 \quad p_3^\infty = +0,4949$$

$$q_1^\infty = -0,0632 \quad q_2^\infty = +0,4946 \quad q_3^\infty = -0,0610$$

$$r_1^\infty = +0,4954 \quad r_2^\infty = +0,0596 \quad r_3^\infty = -0,0350.$$

In Gleichung (33a) ist der Brechungsindex als Funktion von W , d. h. von Ω und Ω_c gegeben, während man ihn gewöhnlich als Funktion der Wellenlänge λ_0 tabuliert findet. Zwischen Ω und λ_0 besteht die Beziehung:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_0}, \quad \Omega = \frac{m\mathcal{A}}{4\pi N c^2} \omega^2 = \frac{\pi c^2 m \mathcal{A}}{N c^2 \lambda_0^2},$$

$$N\Omega = \frac{\pi c^2 m \mathcal{A}}{e^2} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2}.$$

Führt man hierin die bekannten Konstanten ein:

$$c = 2,999 \cdot 10^{10},$$

$$e = 4,774 \cdot 10^{-10},$$

$$\frac{e}{m} = 5,304 \cdot 10^{17},$$

$$\delta_c = \sqrt[3]{\mathcal{A}_c} = 6,55 \cdot 10^{-8} \text{ für Na Cl O}_3,$$

$$\delta_B = \sqrt[3]{\mathcal{A}_B} = 6,72 \cdot 10^{-8} \text{ für Na Br O}_3,$$

so erhält man:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für das Chlorat } N\Omega = 31,3 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2}, \\ \text{für das Bromat } N\Omega = 33,8 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} \end{array} \right\} \quad (64)$$

(33a) geht dann über in

$$n^2 - 1 = 16 \left(\frac{0,00074}{\Omega_c + 1,103 - \Omega} + \frac{0,00425}{\Omega_c - 0,030 - \Omega} + \frac{0,2449}{\Omega_c - 1,363 - \Omega} \right) \quad (65)$$

Zur Berechnung der ganzen Zahl N genügt eine rohe Näherungsrechnung. Unter den Gliedern der rechten Seite zeichnet sich das letzte durch seine Größe aus; es übertrifft das nächstgrößte mindestens

um das 60fache. Man wird also N schon finden können aus der Näherungsformel:

$$n^2 - 1 = \frac{16 \cdot 0,2449}{\Omega_c - 1,363 - \frac{(N \Omega)}{N}},$$

in der noch zwei Unbekannte, Ω_c und N , enthalten sind. Zur Berechnung von N greifen wir aus der Tabelle (70) S. 132 irgend zwei Wellenlängen heraus, z. B. die erste und die letzte, und erhalten die Gleichungen:

$$1,512 = 16 \frac{0,2449}{\Omega_c - 1,363 - \frac{4,73}{N}},$$

$$1,282 = 16 \frac{0,2449}{\Omega_c - 1,363 - \frac{0,605}{N}}.$$

Daraus ergibt sich

$$N = 8,94.$$

Dieselbe Methode ergibt für das Bromat $N = 8,99$. Beide Kristalle liefern also übereinstimmend neun Resonanzelektronen.

Bevor wir nun die Rechnung mit $N = 9$ wiederholen, wollen wir noch den Einfluß der ultraroten Eigenfrequenzen auf den Brechungsindex abschätzen. Nach (34) ist

$$f(\omega, \omega_r) = \frac{e^2}{\Delta} \left(\frac{1}{m_{\text{Na}}} + \frac{1}{m_{\text{ClO}_3}} \right) \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2}.$$

Aus der Lindemannschen Formel (35) folgt, wenn man den Schmelzpunkt $T_s = 550^\circ \text{ abs.}$, die Dichte $\varrho = 2,17$ und das Molekulargewicht $M = 106$ setzt:

$$\omega_r = 1,33 \cdot 10^{12}.$$

Dagegen ist das kleinste ω , mit dem wir es zu tun haben, von der Größenordnung $2,5 \cdot 10^{15}$; es ist also erlaubt, ω_r^2 neben ω^2 zu vernachlässigen.

Nun ist

$$m_{\text{Na}} = a_{\text{Na}} \cdot m_{\text{H}} = 1845 m \cdot a_{\text{Na}},$$

wenn a_{Na} das Atomgewicht bezogen auf $a_{\text{H}} = 1$ und m die Elektronenmasse ist. Es ist also:

$$\begin{aligned} f(\omega, \omega_r) &= - \frac{e^2}{1845 m \Delta} \left(\frac{1}{a_{\text{Na}}} + \frac{1}{a_{\text{Cl}} + 3 a_{\text{O}}} \right) \cdot \frac{1}{\omega^2} \\ &= - \frac{1}{4\pi \cdot 1845} \left(\frac{1}{23} + \frac{1}{83,5} \right) \cdot \frac{1}{N \Omega} \\ &= - 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{N \Omega}. \end{aligned}$$

Dieses Zusatzglied bleibt aber selbst für das langwelligste sichtbare Licht ($N\Omega = 0,5$) kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$, hat also bei einer Rechengenauigkeit von 0,5 Proz. (vgl. § 10, Ende) keinen Einfluß mehr auf das Resultat.

12. Zweite Berechnung der Eigenfrequenzen. Brechungsindex und Gyration. Nachdem wir die Zahl N kennen, können wir auch $J = \frac{B^{(x)} - F^{(x)}}{N}$ ausrechnen: $J = 0,0439$, und die Gleichungen (26) exakt lösen. Die Gleichung für W lautet jetzt:

$$\begin{vmatrix} 1,3333 + W & -0,1094 & -0,1094 \\ -0,1094 & +0,0316 + W & +0,1972 \\ -0,1094 & +0,1972 & -1,0748 + W \end{vmatrix} = 0 \quad (66)$$

oder

$$W^3 + 0,2901 W^2 - 1,4875 W + 0,0799 = 0$$

und hat die Lösungen:

$$\begin{aligned} W_1 &= +1,1121, \\ W_2 &= -0,0533, \\ W_3 &= -1,3489. \end{aligned}$$

Die zugehörigen Lösungen der linearen Gleichungssysteme sind:

$$\begin{aligned} p_1 &= +0,01833, & p_2 &= +0,04887, & p_3 &= +0,49727, \\ q_1 &= -0,08323, & q_2 &= +0,49097, & q_3 &= -0,04515, \\ r_1 &= +0,49269, & r_2 &= +0,08106, & r_3 &= -0,02609. \end{aligned}$$

Die Orthogonalitätsbedingungen (30) sind bis auf einen Fehler von $\pm 0,5$ Proz. erfüllt.

Die Dispersionsformel (33) lautet jetzt:

$$n^2 - 1 = \frac{0,0054}{\Omega_c + 1,112 - \Omega} + \frac{0,0382}{\Omega_c - 0,053 - \Omega} + \frac{3,9564}{\Omega_c - 1,349 - \Omega} \quad (67)$$

und läßt sich mit der experimentell gefundenen in Einklang bringen durch die Annahme:

$$N = 9, \quad \Omega_c = 4,521, \quad \Omega_B = 3,927.$$

Entwickelt man dann (67) nach Potenzen von Ω [siehe (46)], so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} n_c^2 - 1 &= 1,257 + 0,395 \Omega + 0,124 \Omega^2 + 0,039 \Omega^3, \\ n_B^2 - 1 &= 1,546 + 0,598 \Omega + 0,232 \Omega^2 + 0,090 \Omega^3. \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

Für die Größen $\{s s'\}$ ergeben sich folgende Werte [Gleichung (40)]:

$$\begin{aligned} \{11\} &= -0,04049 & \{12\} &= +0,08198 & \{21\} &= +0,00265 \\ \{22\} &= -0,01593 & \{13\} &= +0,07953 & \{31\} &= +0,02543 \\ \{33\} &= -0,01516 & \{23\} &= +0,05351 & \{32\} &= +0,06036 \end{aligned}$$

Damit ist alles bekannt, um auch die Koeffizienten der Reihe (47) zu berechnen, und es wird:

$$\begin{aligned} \varrho_c^0 &= -108,3^\circ (1,232 \Omega + 1,030 \Omega^2 + 0,580 \Omega^3 + \dots) \\ \varrho_B^0 &= -102,8^\circ (2,124 \Omega + 2,188 \Omega^2 + 1,472 \Omega^3 + \dots) \end{aligned} \quad (69)$$

13. Ergebnis ¹⁾:

Na Cl O₃.

$\lambda_0 \cdot 10^{+5}$	$N\Omega$	Ω	n beob.	$n^2 - 1$ ber.	n ber.	ϱ^0 beob.	ϱ^0 ber.
2,573	4,73	0,526	1,585	1,505	1,583	147,3	106,0
2,748	4,15	0,461	1,572	1,470	1,572	140,7	81,7
3,256	2,95	0,328	1,549	1,401	1,550	106,7	56,0
3,404	2,70	0,300	1,544	1,388	1,545	98,0	51,8
3,467	2,61	0,290	1,542	1,382	1,543	94,4	49,4
3,611	2,40	0,267	1,539	1,371	1,540	86,9	44,8
4,308	1,69	0,188	—	—	—	60,1	30,5
4,862	1,32	0,147	1,522	1,318	1,522	46,7	22,1
5,173	1,17	0,130	1,519	1,310	1,520	—	19,4
5,270	1,13	0,125	—	—	—	39,4	18,4
5,893	0,90	0,100	1,515	1,297	1,516	31,3	14,5
6,563	0,73	0,081	1,513	1,290	1,513	25,0	11,2
6,867	0,66	0,074	1,512	1,286	1,512	22,7	10,5
7,188	0,60	0,067	1,511	1,283	1,511	20,7	9,5

(70)

Na Br O₃.

$\lambda_0 \cdot 10^{+5}$	$N\Omega$	Ω	n beob.	$n^2 - 1$ ber.	n ber.	ϱ^0 beob.	ϱ^0 ber.
4,047	2,067	0,230	1,643	1,697	1,642	72,0	64,0
4,359	1,782	0,198	1,636	1,674	1,635	55,7	53,3
4,916	1,400	0,156	1,627	1,646	1,627	36,7	40,1
5,182	1,285	0,143	1,624	1,637	1,624	32,6	36,3
5,461	1,133	0,126	1,620	1,625	1,620	26,2	31,4
2,791	1,010	0,112	1,617	1,616	1,617	22,4	27,5
6,162	0,889	0,099	—	—	—	19,0	24,2
6,239	0,870	0,097	1,615	1,608	1,615	—	—
6,563	0,785	0,087	—	—	—	15,7	20,9
6,720	0,749	0,083	1,612	1,598	1,612	—	—
6,867	0,717	0,080	—	—	—	14,2	19,0
7,188	0,654	0,073	1,610	1,591	1,610	13,9	17,2
7,621	0,582	0,065	1,608	1,586	1,608	—	—

(71)

¹⁾ Die hier angegebenen beobachteten Werte von n und ϱ sind entnommen aus H. Rose, Dispersion und Rotationsdispersion einiger natürlich aktiver Kristalle. Dissertation Göttingen 1909.

Das berechnete optische Drehungsvermögen (in Fig. 2 und 3 ausgezogen) stimmt also beim Bromat recht gut mit dem beobachteten (punktiert) überein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man schon durch eine geringe Verschiebung des Elektronenschwerpunktes —

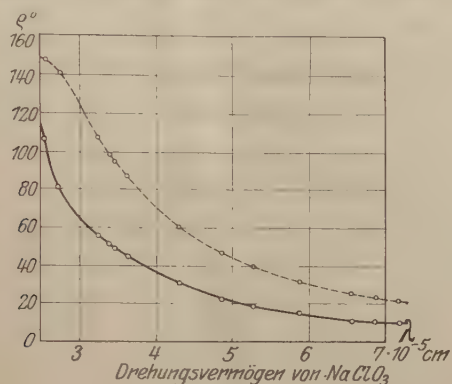


Fig. 2.

wenigstens für den langwelligen Teil des Spektrums — völlige Übereinstimmung erreichen kann. Daß die Kurve für kurzwelliges Licht offenbar zu langsam ansteigt, erklärt sich leicht dadurch, daß in der

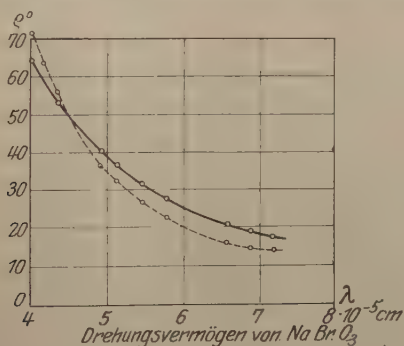


Fig. 3.

Nähe der Eigenschwingungen unsere Vereinfachungen (Vereinigung der Elektronen im Schwerpunkt, Ansatz eines punktförmigen Anions) nicht mehr erlaubt sind.

Weniger gut ist die Übereinstimmung beim Chlorat. Hier beträgt das berechnete Drehungsvermögen nur etwa die Hälfte der beobachteten. Für diesen Kristall ist also das hier benutzte Gittermodell sehr erheblich abzuändern, etwa durch Verschieben des Elektronenschwerpunktes. Das ist aber nach § 3 nur im Vegardschen

Modell möglich. Ob sich freilich so die richtige Drehung erreichen läßt, das läßt sich auf Grund dieser Arbeit noch nicht entscheiden.

Das Ergebnis der Arbeit läßt sich also so zusammenfassen:

1. Die Bornsche Theorie der Kristalloptik liefert die optische Drehung in der richtigen Größenordnung.

2. Um die Drehung genau richtig zu erhalten, kommt bei NaClO_3 höchstens das Vegardsche Modell in Frage, bei NaBrO_3 außerdem vielleicht auch das Dickinsonsche oder Kolkmeijersche.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Beiträge zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. II.

(Die Bestätigung des Weigertschen Fluoreszenzeffekts und neue Beobachtungen.)

Von **S. J. Wawilow** und **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1923.)

Einleitung. Im Anschluß an eine kurze Mitteilung von Herrn F. Weigert¹⁾ haben wir Beobachtungen über die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von einigen fluoreszierenden Farbstoffen in wässrigen Lösungen veröffentlicht²⁾. Wir sind damals zu dem irrigen Schluß gekommen, daß die Ergebnisse von Weigert als Tyndalleffekt aufgefaßt werden können. Darauf erschien eine Erwiderung von Weigert³⁾, die im wesentlichen berechtigt ist, wie es auch aus den unten beschriebenen neuen Versuchen hervorgeht. In einigen Beziehungen aber können wir die Kritik nicht zugeben. Es ist z. B. von vornherein klar, daß, wenn man ohne Lichtfilter keine merkliche Polarisation mit Polariskop beobachten konnte, es wenig wahrscheinlich ist, daß eine solche durch die Anwesenheit von Lichtfiltern hervorgerufen werden kann. Die erwähnten neuen Versuche mit Lichtfiltern bestätigen diesen Teil unserer früheren Beobachtungen. Die Annahme von Weigert, daß der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes nach der roten Seite der Fluoreszenzbande wächst⁴⁾, können wir auch nicht bestätigen, wie unten weiter ausgeführt wird. Andererseits aber erwiesen sich unsere indirekten Schlüsse über die Abwesenheit von Polarisation bei schwach fluoreszierenden Lösungen von Erythrosin und Rose Bengale wirklich als unberechtigt. Jedenfalls können wir nun auch die Existenz des von Weigert entdeckten Effekts bestätigen und nehmen die voreiligen Schlüsse der ersten Mitteilung zurück.

Eine direkte Anregung zur vorliegenden Arbeit gab uns, außer der erwähnten Erwiderung von Weigert, eine kurze Abhandlung von Herrn G. Schmidt⁵⁾, der einerseits in Übereinstimmung mit uns keine Polarisation bei wässrigen Lösungen von Fluorescein gefunden hat, andererseits aber die Existenz einer starken Polarisation bei

¹⁾ F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, 106, 1920.

²⁾ S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, Phys. ZS. **23**, 173, 1922.

³⁾ Weigert, ebenda **23**, 232, 1922.

⁴⁾ Ebenda, S. 233.

⁵⁾ G. Schmidt, ebenda, S. 233.

hell fluoreszierenden Glycerinlösungen von Fluorescein nachweisen konnte.

Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind nur eine Erweiterung der Schlüsse, die schon in obenerwähnten Abhandlungen von Weigert und Schmidt enthalten sind, die anderen sind wesentlich neu. Die Erscheinung erwies sich als sehr kompliziert und von manchen Umständen abhängig. Die Ergebnisse können nur in großen Zügen, meistens qualitativ vom Standpunkte der klassischen sowie der Quantentheorie interpretiert werden.

Methode. Zur Erregung der Fluoreszenz wurde teilweise Kohlenbogenlicht, teilweise das Licht der Halbwattlampe (1000 K.) benutzt. Bei Erregung mit polarisiertem Licht trat das erregende Lichtbündel in das Gefäß mit fluoreszierender Lösung durch ein großes Nicol ein. Zum Schutze gegen fremdes Licht war der Beobachtungsraum von der Lichtquelle sorgfältig abgeschirmt. Zur Abschirmung des Fluoreszenzlichtes vom zerstreuten Tyndallicht wurde die Stokes'sche Methode der überkreuzten Lichtfilter angewandt. Als solche dienten die gefärbten Gelatine- und Kollodiumhäutchen. Da die Beobachtung immer senkrecht zum erregenden Lichtbündel geschah, so war eine bequeme Vereinfachung der Methode möglich. Wenn die benutzte Kombination der Lichtfilter beim Einstellen zwischen dem Auge und dem erregten Lichtkegel im Gefäße keine merkliche Lichtmenge durchläßt, so ist es klar, daß auch, wenn ein Teil der Lichtfilter zwischen der Lichtquelle und dem Gefäße, der andere aber zwischen dem Auge und dem Gefäße eingestellt wird, keine merkliche Menge des zerstreuten Lichtes ins Auge eindringen kann. Gewöhnlich verfährt man aber so, daß man die benutzte Kombination von Lichtfiltern auf Undurchlässigkeit zum erregenden Lichte prüft. Ein solches Verfahren ist natürlich mit außerordentlicher Schwächung des Fluoreszenzlichtes, das ins Auge des Beobachters eintreten kann, verbunden. Die Untersuchung der schwach fluoreszierenden Lösungen war nur durch das oben beschriebene Verfahren mit Auswahl von Lichtfiltern ermöglicht.

Die Messungen des Polarisationsgrades wurden anfänglich mit einem Savartschen Polariskop mit Glasplattenkompensator (zwei Platten) ausgeführt. Es hat sich aber erwiesen, daß bei schwach fluoreszierenden Lösungen, bei Beobachtung mit überkreuzten Lichtfiltern, die mit dem Polariskop gemessene Polarisation eine ausgesprochene Funktion der Helligkeit war. Das hängt indessen von rein physiologischen Umständen ab, die bei Einstellung auf das Verschwinden von Interferenzstreifen im Falle schwacher Intensitäten

besonders stark hervortreten. Durch Einschieben von Rauchgläsern einmal zwischen Auge und Fluoreszenzlicht, das andere Mal zwischen Lichtquelle und Gefäß, ergab sich keine Veränderung des Polarisationsgrades, obwohl die Intensität der Fluoreszenz im letzteren Falle etwa zehnmal geschwächt wurde. Deswegen wurde weiter das Polariskop nur für qualitative Beobachtungen benutzt, die Messungen aber wurden mit Polarimeter Cornu (Firma Pellin) ausgeführt. Dies Instrument ist nicht so empfindlich wie die Savartsche Platte, trotzdem ist es von den systematischen, physiologischen Fehlern der letzteren frei. Mit Polarimetern konnte man leicht die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Intensität des erregenden Lichtes bei etwa hundertfacher Veränderung nachweisen.

Ergebnisse.

Der Polarisationsgrad von wässerigen und Glycerinlösungen von Farbstoffen. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen des Polarisationsgrades p von 26 Farbstofflösungen im Wasser und Glycerin bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Die mittlere Konzentration der Lösungen beträgt 10^{-5} g/cm³. Es hat sich bei speziellen Versuchen mit einigen Farbstoffen ergeben, daß die Änderung der Konzentration z. B. von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ keinen merklichen Einfluß auf p ausübt. In der fünften Spalte der Tabelle ist die Farbe der Fluoreszenz, in der sechsten ihre Helligkeit schätzungsweise angeführt. Die mitgeteilten Zahlen von p beanspruchen keine große Genauigkeit. Wir schätzen den mittleren Fehler der Messungen mit dem Polarimeter auf ungefähr einen halben Grad des Teilungskreises des Nicols am Instrument, was etwa $p = 2$ Proz. entspricht.

Die Farbstoffe in der Tabelle 1 sind in drei Gruppen geteilt, was durch horizontale Streifen angedeutet ist. Die erste Gruppe umfaßt die typischen Farbstoffe, deren Fluoreszenz bei gewöhnlichen Erregungsbedingungen sehr stark ist. Man sieht, daß der gemessene Polarisationsgrad dieser Farbstoffe in Wasserlösungen sehr niedrig oder Null ist und in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Es scheint uns aber, daß in einigen Fällen p doch von Null verschieden ist, weil die qualitativen Beobachtungen mit dem Polariskop die Existenz sehr schwacher Interferenzstreifen zeigten (z. B. Eosin S extra, Rhodamin S), wie es schon in unserer ersten Mitteilung angedeutet wurde. Im Glycerin ist p für alle diese Farbstoffe sehr groß, größer als 30 Proz. und, was besonders merkwürdig ist, beinahe für alle Farbstoffe gleich. In der zweiten Gruppe befinden sich nur zwei

Tabelle 1.

Nr.	Farbstoff	Firma	p Wasser	p Glycerin	Fluoreszenzfarbe	Helligkeit
1	Rhodamin S	Bayer	2 Proz.	31 Proz.	grün	stark
2	Rhadamin 5 G		1 "	31 "	"	"
3	Rhodamin 6 G		0 "	—	"	"
4	Rhodamin Scharlach G		0 "	35 "	"	sehr stark
5	Eosin I blau	"	1 "	35 "	blaugrün	stark
6	Eosin S extra	"	3 "	34 "	gelbgrün	"
7	Eosin N gelb	Grübler	2 "	—	grün	"
8	Eosin alc.	"	1 "	—	"	"
9	Rodulin orange N	Bayer	0 "	36 "	"	"
10	Rodulin orange NO		0 "	35 "	"	"
11	Rodulin rot G		2 "	35 "	"	"
12	Rodulin rot B		0 "	—	gelborange	"
13	Magdala rot.	"	0 "	34 "	orange	"
14	Fluorescein	Ferrein Kahlbaum	0 "	35 "	röthlichorange	"
15	Aesculinum		0 "	32 "	blaugrün	sehr stark
16	Chinin		—	31 "	blau	stark
					violettblau	"
17	Rhodamin B extra.	Bayer	2 Proz.	23 Proz.	orange	sehr stark
18	Rhodamin G extra.	"	2 "	22 "	"	stark
19	Erythrosin	Bad. A. S. F. Meister, Lucius Bayer	32 Proz.	37 Proz.	gelbgrün	schwach
20	Rose Bengale		32 "	—	"	"
21	Tiosol grün		24 " (?)	—	orange	sehr schwach
22	Rosol rot extra B		32 "	—	"	schwach
23	Primulin gelb		30 "	—	violett	sehr schwach
24	Monochrom rot		27 " (?)	—	orange	schwach
25	Dimethylnaphtheurodin		—	35 "	gelbgrün	"
26	Rosol Scharlach G extra.		36 "	36 "	"	"

Farbstoffe, Rhodamin B extra und Rhodamin G extra. Im Wasser tritt auch bei dieser keine oder nur eine sehr kleine Polarisation auf. Im Glycerin aber ist p beinahe 23 Proz. Diese Farbstoffe besitzen auch andere eigentümliche Eigenschaften, wie weiter ausgeführt wird, sie sind deswegen in eine spezielle Gruppe ausgesondert. In der dritten Gruppe sind endlich alle schwach fluoreszierenden Farbstoffe enthalten, die von uns untersucht wurden. Diese Farbstoffe senden auch in Wasserlösungen ein stark polarisiertes Licht aus. Wir konnten bis jetzt keine Ausnahme von dieser merkwürdigen Regel finden. Die Beimischung des zerstreuten Lichtes kann offenbar besonders schädlich den Messungen von p der schwach fluoreszierenden Lösungen werden, und hier eben liegt der Grund für unsere unrichtigen Schlüsse über die Ursache der beobachteten Polarisation in der ersten Mitteilung. Im Glycerin ist p beinahe dasselbe für die erste und dritte Gruppe (ungefähr 35 Proz.).

Der Einfluß der Zähigkeit des Lösungsmittels. Wie es schon von Weigert und Schmidt vermutet wurde, wächst der Polarisationsgrad mit der Zähigkeit des Lösungsmittels. Um diesen Punkt näher zu untersuchen, haben wir verschiedene Versuche ausgeführt, die in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind. In der Tabelle 2 sind die Werte p für Erythrosin in verschiedenen Lösungen angeführt ($t = 17^{\circ}$). In der zweiten Spalte der Tabelle

Tabelle 2. Erythrosin:

Lösungsmittel	Zähigkeit	p Proz.
Wasser	0,0114	32
Amylalkohol	0,057	28
Isobutylalkohol	0,045	24
Äthylalkohol	0,024	17
Methylalkohol	0,006	12
Aceton	0,003	0

ist die entsprechende Zähigkeit angedeutet. Wie man sieht, gibt es einen klaren Parallelismus zwischen der Änderung von p und der Zähigkeit in der homologen Reihe von Alkoholen. Andererseits ist im Wasser, wo die Zähigkeit η etwa fünfmal kleiner als im Amylalkohol ist, doch p größer. Der Polarisationsgrad desselben Farbstoffes hängt also außer von der Zähigkeit noch von anderen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einer chemischen Umwandlung von Erythrosin zu tun. In der Tabelle 3 ist p für Erythrosin-Wasserlösung bei verschiedenen

Temperaturen angeführt, zusammen mit den entsprechenden Werten von η :

Tabelle 3. Erythrosin im Wasser.

T	η	p Proz.
15 ⁰	0,0114	32
31	0,0079	28
47	0,0058	24
63	0,0045	20
81	0,0035	15

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Messungen von p für Glycerinlösungen von sechs Farbstoffen bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Die Zähigkeit von Glycerin fällt, wie bekannt, schnell mit der Erhöhung der Temperatur. Uns sind aber keine sicheren Werte für die Zähigkeit von Glycerin bei hohen Temperaturen bekannt. Die Messung von p geschah während der raschen Abkühlung der Lösung, so daß einige der angeführten Zahlen mit großen Fehlern behaftet sind.

Tabelle 4.

Fluorescein		Magdala rot		Rodulin orange		Eosin gelb		Rose Bengale ¹⁾		Erythrosin	
T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.
105	0	235	0	200	0	160	3	220	0	150	13
70	6	190	5	170	7	135	7	190	4	130	17
50	11	142	7	135	7	105	11	140	6	118	19
32	20	90	13	93	16	74	20	105	9	72	27
25	26	50	27	75	20	33	35	83	17	61	28
23	30	40	31	56	24	6	37	51	26	45	31
0	35	31	33	44	26	0	35	28	33	34	35
—	—	0	35	15	34	—	—	0	35	25	34
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	34
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—5	35

In der Fig. 1 sind diese Ergebnisse für Fluorescein, Magdala rot und Erythrosin graphisch dargestellt. Die Veränderung von p für die übrigen Farbstoffe verläuft beinahe so wie für Magdala rot. Die Kurven zeigen ganz klar die Existenz der gemeinsamen Grenze von p (35 Proz.); der Gang der Kurven ist aber wesentlich verschieden für verschiedene Farbstoffe. Man kann hier dieselbe Gesetz-

¹⁾ Bei Erwärmung von Rose Bengale im Glycerin erleidet dieser Farbstoff eine chemische Umwandlung, was durch die Veränderung der Farbe der Fluoreszenz bemerkbar ist; außerdem vermehrt sich auch sehr bedeutend die Helligkeit der Fluoreszenz.

mäßigkeit bemerken wie in der Tabelle 1. Je heller das Fluoreszenzlicht ist, desto steiler fällt die entsprechende Kurve. Im Zusammenhang mit den anderen Versuchen kann diese Erscheinung auch als Wirkung der Zähigkeit aufgefaßt werden. Die Tabelle 5 zeigt, daß die Verdünnung von Glycerin mit Wasser ($t = 17^{\circ}$) ebenso wie die Temperaturerhöhung wirkt.

Tabelle 5. Fluorescein.

Lösungsmittel				p
100	Proz. Glycerin	+	0 Proz. Wasser	36 Proz.
100	"	+	25 " "	28 "
100	"	+	50 " "	18 "
100	"	+	100 " "	14 "
100	"	+	200 " "	10 "
100	"	+	500 " "	6 "
100	"	+	∞ " "	0 "

Andererseits sind Glycerinlösungen von schwach fluoreszierenden Farbstoffen (z. B. Erythrosin) praktisch unempfindlich gegen Verdünnung.

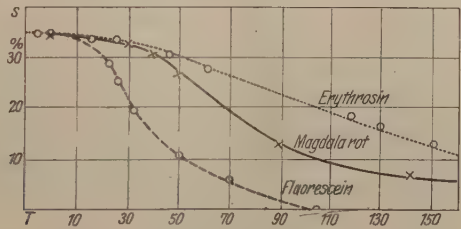


Fig. 1.

Ein so zähes Lösungsmittel wie Zuckersirup wirkt ebenso wie Glycerin, wie aus der Tabelle 6 zu ersehen ist, wo die Werte von p für Fluorescein in Sirup für verschiedene Temperaturen angeführt sind (68 g Zucker + 20 g Wasser).

Tabelle 6.

T	17	30	53	80°
p	34	32	21	16 Proz.

Ebensolche Versuche wurden auch mit einigen anderen Farbstoffen mit demselben Ergebnis ausgeführt.

Man kann zusammenfassend schließen, daß die Werte von p im allgemeinen von der Zähigkeit des Lösungsmittels abhängig sind, wobei es aber eine bestimmte Grenze (beinahe 35 Proz.) für alle untersuchten Farbstoffe gibt, die wir nicht überschreiten konnten. Man kann also den Polarisationsgrad der Fluoreszenz der untersuchten Farbstoffe nach Belieben von 0 bis beinahe 35 Proz. variieren lassen.

Die Ausnahmestellung von einigen Farbstoffen. Die Farbstoffe Rhodamin B extra und Rhodamin G extra, die schon in der Tabelle 1 in einer speziellen Gruppe zusammengefaßt sind, verhalten sich wesentlich verschieden von den oben angeführten Farbstoffen. In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Messungen von p für Glycerinlösung von Rhodamin B extra und Rhodamin G extra bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 7.

Rhodamin B extra (Glycerin)		Rhodamin G extra (Glycerin)	
T Grad	p Proz.	T Grad	p Proz.
180	23	157	24
160	23	120	22
145	22	75	22
110	23	45	22
78	23	27	22
50	24		
36	25		
10	23		
-5	23		

Der Polarisationsgrad bleibt also bei großer Änderung der Zähigkeit und Temperatur konstant. Auch in einem sehr zähen Zuckersirup (80 g Zucker + 20 g Wasser) ändert sich p innerhalb der Fehlergrenzen nicht, wie aus der Tabelle 8 zu ersehen ist.

Tabelle 8.

T	100	83	50	23°
p	18	14	16	15 Proz.

Andererseits aber ist die Helligkeit der Fluoreszenz der beiden erwähnten Farbstoffe außerordentlich empfindlich gegen die Änderung der Temperatur. Alkohol, Wasser und Glycerinlösungen verhalten sich ganz ähnlich in dieser Beziehung. In der Tabelle 9 sind die Werte F der relativen Helligkeit der Fluoreszenz der Wasserlösung von Rhodamin B extra bei verschiedenen Temperaturen angeführt ¹⁾ ($c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³).

Tabelle 9.

T	70	66	59	52	40	30	19°
F	0,35	0,39	0,48	0,58	0,74	0,90	1,00

¹⁾ Die Tabelle entstammt einer anderen Arbeit, die die Abhängigkeit der Helligkeit der Fluoreszenz von der Temperatur zum Gegenstande hat und noch im Gange ist.

Der Vorgang ist umkehrbar, man findet dieselben Werte von F bei auf- und absteigender Temperatur. Die Helligkeit der Fluoreszenz anderer üblicher Farbstoffe ist gegen Temperaturänderung beinahe unempfindlich. Diese Eigentümlichkeit von Rhodamin B wurde neuerlich auch von Wood angedeutet¹⁾. Wir beabsichtigen die genannten Farbstoffe näher zu untersuchen.

„Echte“ und „scheinbare“ Zähigkeit. Es zeigt sich, daß man bezüglich der Wirkung der Zähigkeit auf den Polarisationsgrad streng zwischen „echter“ Zähigkeit der gewöhnlichen Lösungen und „scheinbarer“ Zähigkeit der kolloidalen Lösungen unterscheiden muß. In den nächstfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse von Versuchen mit „scheinbar“ zähen Medien zusammengestellt. Alle diese Medien sind außerordentlich zäh im üblichen Sinne des Wortes, zäher als z. B. Glycerin oder Zuckersirup, trotzdem zeigen sie keinen solchen Effekt wie die letzten. In der Tabelle 10 findet man die Ergebnisse der entsprechenden Versuche mit Collodium duplex.

Tabelle 10.

Farbstoff	p Kollodium Proz.	p Äthylalkohol Proz.	Äther Proz.
Erythrosin	13	17	9(?)
Rose Bengale	17	17	—
Monochrom	8	12	—
Fluorescein	0	0	0
Rodulin rot	0	0	0

Man sieht, daß p in Kollodium beinahe ebenso groß ist wie im Äthylalkohol und in Äthermischung. Wir können also schließen, daß diesbezüglich nicht Kollodium, sondern die Alkohol-Äthermischung das echte Lösungsmittel des Farbstoffes ist. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden auch für Celluloid im Aceton (1 g Celluloid + 15 cm Aceton) erhalten, wie aus der Tabelle 11 zu ersehen ist.

Tabelle 11.

Farbstoff	p Celluloid + Aceton Proz.	p Aceton Proz.
Fluorescein	0	0
Erythrosin	2(?)	0
Rhodamin B extra	0	0
Eosin I blau	0	0

In Gelatinelösungen ist der Tatbestand etwas komplizierter, wie es z. B. aus der Tabelle 12 zu ersehen ist ($T = 18^\circ$).

¹⁾ B. W. Wood, Phil. Mag. 43, 757, 1922.

Tabelle 12.

Lösungsmittel		Rhodamin B extra	Fluorescein
		Proz.	Proz.
100 Proz. Wasser	+ 0 Proz. Gelatine . . .	3	0
100 " "	+ 1,25 " " . . .	3	0
100 " "	+ 2,5 " " . . .	5	0
100 " "	+ 5 " " . . .	6	0

Wahrscheinlich kann dies Verhalten von Rhodamin B durch seine gleichzeitige Lösung im Wasser und Gelatine erklärt werden.

Als eine Illustration zu unserer Auffassung von den „scheinbar“ zähen Lösungsmitteln kann eine Emulsion z. B. von Fluoresceinlösung in Wasser-Alkoholmischung in Vaselineöl dienen. In einem solchen „zähen“ Mittel gibt es auch keine Polarisation.

Die Erregung mit polarisiertem und natürlichem Licht. Der polarisierte Bestandteil des Fluoreszenzlichtes verhält sich ebenso wie im Tyndall-Effekt. Bei Erregung mit polarisiertem Licht mit vertikalen Schwingungen sind die Schwingungen des polarisierten Fluoreszenzlichtes ebenfalls vertikal. Bei Erregung mit horizontalen Schwingungen tritt keine Polarisation auf. Bei Erregung mit natürlichem Licht haben wir folgende Resultate erhalten (Tabelle 13), wenn

Tabelle 13.

Farbstoff	p_p	p_n	p_n
	Proz.	beobachtet Proz.	berechnet Proz.
Rodulin orange N	35	21,6	21,2
Eosin I blau B	35	20,6	21,2
Rosol Scharlach G extra	35,8	21,5	21,7
Eosin S extra	34	21,2	20,7
Rhodamin B extra	23,7	13	13,4

p_p den Polarisationsgrad bei Erregung mit polarisiertem Licht, p_n denjenigen mit natürlichem Licht bedeutet. Wie man sieht, ist p_n immer größer als die Hälfte von p_p ¹⁾. Fast alle Forscher auf dem Gebiete der Polarisation der Fluoreszenz und Resonanzstrahlung der Gase und Dämpfe²⁾ fanden immer p_n gleich oder selbst kleiner als die Hälfte von p_p . Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß solche Ergebnisse zu einer großen Schwierigkeit führen und vielleicht durch irgendwelche systematische Beobachtungsfehler hervorgerufen sind.

¹⁾ Weigert findet in seiner ersten Mitteilung auch für Eosin-gelatine $p_p = 27$ Proz., $p_n = 17$ Proz. [nach der Formel (5) $p_n = 15,6$ Proz.].

²⁾ Z. B. R. W. Wood, Physical optics, S. 587, 1911; L. Dunoyer, Le Radium 9, 217, 1912; P. Pringsheim, ZS. f. Physik 4, 56, 1921.

Es sei X, Y, Z ein Koordinatensystem im isotropen Medium, in welchem das erregende Licht die sekundäre Strahlung hervorruft (Fig. 2). Die Beobachtung geschieht längs der Achse Y ; die Fortpflanzungsrichtung der erregenden planar Welle sei X . Wenn die Schwingungen in einer Richtung stattfinden, die den Winkel ω mit der Z -Achse einschließt, so kann man die Schwingung in zwei Komponenten Z und Y mit den entsprechenden Energien $A^2 \cos^2 \omega$ und $A^2 \sin^2 \omega$ zerlegen. Jede Komponente erregt eine sekundäre Strahlung, deren Energie proportional derjenigen der primären Strahlung ist. Aus der Bedingung der Isotropie des Mediums folgt also unmittelbar, daß man die Energie der Komponenten x_z, y_z, z_z der sekundären Strahlung, die durch die primäre Komponente Z erregt werden, folgendermaßen ausdrücken kann:

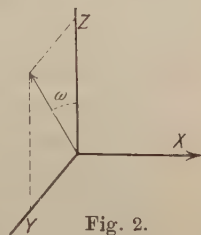


Fig. 2.

$$x_z^2 = a^2 \cos^2 \omega; y_z^2 = a^2 \cos^2 \omega; z_z^2 = b^2 \cos^2 \omega. \quad (1)$$

Den Komponenten x_y, y_y, z_y muß man ähnlicherweise solche Werte zuschreiben:

$$x_y^2 = a^2 \sin^2 \omega; y_y^2 = b^2 \sin^2 \omega; z_y^2 = a^2 \sin^2 \omega. \quad (2)$$

Unter dem Polarisationsgrade der sekundären Strahlung für den Beobachter in der y -Richtung versteht man den Ausdruck:

$$p_a = \frac{(z_z^2 + z_y^2) - (x_z^2 + x_y^2)}{(z_z^2 + z_y^2) + (x_z^2 + x_y^2)} = \frac{(b^2 - a^2) \cos^2 \omega}{2a^2 + (b^2 - a^2) \cos^2 \omega}. \quad (3)$$

Bei Erregung mit vertikalen Schwingungen ($\omega = 0$) ist:

$$p_p = \frac{b^2 - a^2}{b^2 + a^2}. \quad (4)$$

Bei Erregung mit horizontalen Schwingungen ($\omega = \frac{\pi}{2}$) ist $p = 0$.

Im Falle der Erregung mit natürlichem Licht muß man die Mittelwerte der Komponenten (1) und (2) nehmen, d. h.

$$\bar{x}_z^2 = \frac{a^2}{2}; \bar{y}_z^2 = \frac{a^2}{2}; \bar{z}_z^2 = \frac{b^2}{2}$$

$$\bar{x}_y^2 = \frac{a^2}{2}; \bar{y}_y^2 = \frac{b^2}{2}; \bar{z}_y^2 = \frac{a^2}{2}.$$

Nach dem Ausdruck (3) bekommt man für den Polarisationsgrad im Falle der Erregung mit natürlichem Licht:

$$p_n = \frac{b^2 - a^2}{b^2 + 3a^2}.$$

Unter Benutzung von (4) erhält man endlich:

$$p_n = \frac{p_p}{2 - p_p}. \quad (5)$$

Die Formel (5) muß jedenfalls gültig sein, wenn die Proportionalität der Energie der sekundären Strahlung und der Energie des erregenden Lichtes besteht, wie aus der Ableitung hervorgeht. Im Falle der Zerstreuung des Lichtes in einem Rayleigh'schen Medium ist $p_p = 1$, nach der Formel (5) ist auch $p_n = 1$. In der dritten Spalte der Tabelle 13 sind die Werte von p_n angeführt, die aus den gemessenen p_p nach der Formel (5) berechnet sind. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte.

Die Resultate der erwähnten Messungen des Polarisationsgrades bei Fluoreszenzlicht von Gasen und Dämpfen scheinen von diesem Standpunkt unbegreiflich.

Die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge des Fluoreszenzspektrums. Wie es schon in der Einleitung erwähnt wurde, hat Weigert die Vermutung ausgesprochen, daß p nach der roten Seite der Fluoreszenzbande wächst. Wir können diese Vermutung nicht bestätigen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Die gebrauchten Kombinationen von Lichtfiltern wurden so ausgewählt, daß der rote oder gelbe oder grüne oder blaue Teil des Fluoreszenzspektrums größtenteils in das Polarimeter eindringen konnte. Man konnte also den Polarisationsgrad in verschiedenen Spektralgebieten der Fluoreszenz messen. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle 14 angeführt:

Tabelle 14.			
Fluorescein in Glycerin.			
	rot	grün	blau
p	34 Proz.	34 Proz.	34 Proz.
Rosol Scharlach Extra in Glycerin.			
	rot	gelb	grün
p	35 Proz.	35 Proz.	37 Proz.
Rodulin orange N ₂ O in Glycerin.			
	rot	gelb	grün
p	34 Proz.	35 Proz.	36 Proz.

Auch in Wasser-Glycerinlösungen, wo p noch weit vom Grenzwerte war, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Der Polarisationsgrad ist also innerhalb der Fehlergrenzen in verschiedenen Spektralgebieten der Fluoreszenz der gleiche.

Diskussion der Ergebnisse.

Die partielle Polarisation der sekundären Strahlung in klassischer Auffassung. Die Abwesenheit der Polarisation im Fluoreszenzlicht der Wasserlösungen von typischen Farbstoffen ist immer als eine große Schwierigkeit für eine Resonanzdeutung der

Fluoreszenz empfunden. Aus diesem Grunde sind verschiedene Modifikationen der „Zerfalls“-Auffassung der Fluoreszenz entstanden; ihr gemeinsamer Zug ist die Annahme, daß die Fluoreszenz eine Strahlung sei, welche die Rekombination der Teile der Moleküle begleitet, die unter der Wirkung des Lichtes zerfallen. Die nun von Weigert entdeckte und von Schmidt und uns nun bestätigte Polarisierung der Fluoreszenz unter bestimmten Versuchsbedingungen macht alle diese Hypothesen unwahrscheinlich. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß durch das Licht freigewordene Teile der Moleküle bei Rekombination in einem isotropen Medium ihre Vorgeschichte aufweisen könnten.

Die klassische Resonanzauffassung stößt aber noch auf ein anderes Hindernis, die Stokessche Verschiebung, welche keine befriedigende Erklärung findet. In diesem Punkte ist die quantentheoretische Deutung beinahe unentbehrlich. Bohr¹⁾ sagt hierüber: „Jener Umstand, daß in den Versuchen die Resonanzstrahlung nicht denselben Polarisationsgrad wie das einfallende Licht aufweist, steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Strahlung des bestrahlten Dampfes nicht von einer Resonanz im Sinne der üblichen Strahlungstheorie herrührt, sondern von einem Prozesse, dessen Verlauf nicht unmittelbar von dem bei der Bestrahlung hervorgerufenen Vorgang abhängt.“ Wir zweifeln nicht, daß man das allgemeine Korrespondenzprinzip zwischen der klassischen und Quanten-Auffassung auch auf diese Erscheinung mit Erfolg anwenden könne, aber der einzige uns bekannte Versuch in dieser Richtung²⁾ ist noch ganz qualitativ. Andererseits gibt eben die klassische Resonanzdarstellung eine befriedigende Erklärung der teilweisen Polarisierung des Fluoreszenzlichtes, wie es schon von Wood³⁾ in seiner ersten Mitteilung über die Polarisierung der Fluoreszenz der Gase und Dämpfe angedeutet wurde. Man muß nur, rein formell, einen solchen eigentümlichen Oszillator voraussetzen, der die Strahlung einer Frequenz absorbiert und die der anderen ausstrahlt, in allen anderen Beziehungen kann sich der Oszillator klassisch verhalten. Wir sollen mit anderen Worten gegen die Frequenzverhältnisse die Augen schließen.

Wegen Zweifeln⁴⁾ in quantitativer Beziehung hinsichtlich der oben erwähnten Überlegungen von Wood erlauben wir uns auf diese und verwandte Fragen näher zurückzukommen.

¹⁾ N. Bohr, ZS. f. Phys. 2, 437, 1920.

²⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, S. 75, 1921.

³⁾ Z. B. R. W. Wood, Physical Optics, S. 588, 1911.

⁴⁾ C. V. Burton, Phil. Mag. 30, 99, 1915; P. Pringsheim, l. c., S. 75.

Wir stellen uns also vor, daß wir es mit klassischen Oszillatoren zu tun haben, ohne auf die Frequenzverhältnisse Rücksicht zu nehmen. Wir setzen nur voraus, daß die Frequenz von der optischen Größenordnung 10^{14} bis 10^{15} ist.

Es ist ohne weiteres klar, daß ein aus isotrop schwingenden Gebilden bestehendes System nur vollkommen polarisierte sekundäre Strahlung aussenden wird. Wir werden umgekehrt den zweiten Grenzfall voller Anisotropie betrachten, d. h. ein System, das nur in einer festen Richtung schwingen kann. Es sei (Fig. 3) X, Y, Z ein rechtwinkliges Koordinatensystem im isotropen Medium. Alle Richtungen der Oszillatoren sind gleich wahrscheinlich. Wir stellen uns vor, daß während der Zeit, wenn die freie Schwingung des Oszillators wegen der Ausstrahlung praktisch gedämpft wird ($\sim 10^{-8}$ sec), der Oszillator keine Stöße erleidet und in seiner Richtung verharret. Die Richtung des Oszillators ist durch θ und φ , wie üblich bestimmt. Das Medium wird durch polarisiertes Licht bestrahlt, dessen Schwingungen parallel Z stattfinden, die Fortpflanzungsrichtung der ebenen Welle liegt in der Achse. die Beobachtung geschieht längs der Achse Y . Im Oszillator wird eine Schwingung hervorgerufen mit der Amplitude:

$$S = A \cos \theta.$$

Die Projektionen der Amplitude auf die Achsen sind:

$$X = A \cos \theta \cdot \sin \theta \cos \varphi; \quad Y = A \cos \theta \sin \theta \sin \varphi; \quad Z = A \cos^2 \theta,$$

die entsprechenden Energien:

$$X^2 = A^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos^2 \varphi; \quad Y^2 = A^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi; \quad Z^2 = A^2 \cos^4 \theta.$$

Um die gesamte Energie von allen Oszillatoren zu berechnen, muß man die Integration nach der Oberfläche der Kugel ausführen. Das Oberflächenelement wird:

$$\begin{aligned} & \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi. \\ \sum X^2 &= A^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \cdot \sin^3 \theta \cdot d\theta \int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi \cdot d\varphi = A^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2}{15} \\ \sum Y^2 &= A^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \cdot \sin^3 \theta \cdot d\theta \int_0^{\pi/2} \sin^2 \varphi \cdot d\varphi = A^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2}{15} \\ \sum Z^2 &= A^2 \int_0^{\pi/2} \cos^4 \theta \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{\pi/2} d\varphi = A^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{6}{15}. \end{aligned}$$

Der Polarisationsgrad p_p für die Beobachtungsrichtung Y wird:

$$p_p = \frac{\sum Z^2 - \sum X^2}{\sum Z^2 + \sum X^2} = \frac{1}{2} = 50 \text{ Proz.}$$

Rayleigh¹⁾ und später Cabannes²⁾ haben auch die allgemeine Aufgabe der beliebigen Anisotropie des schwingenden Gebildes gelöst und gelangen zu folgenden Ausdrücken für das Verhältnis von $\frac{\sum X^2}{\sum Z^2}$:

$$r_p = \frac{A^2 + B^2 + C^2 - AB - BC - CA}{3(A^2 + B^2 + C^2) + 2(AB + BC + CA)}, \quad (6)$$

$$r_n = \frac{2(A^2 + B^2 + C^2 - AB - BC - CA)}{4(A^2 + B^2 + C^2) + AB + BC + CA}, \quad (7)$$

wo A, B, C die Koeffizienten sind, die die Schwingungsfähigkeit des Oszillators in drei Richtungen bestimmen; r_p und r_n sind die erwähnten Verhältnisse im Falle der Erregung mit polarisiertem bzw. natürlichem Lichte. In unserem Falle wird $B = C = 0$ und wir be-

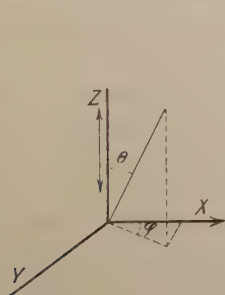


Fig. 3.

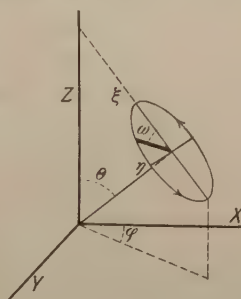


Fig. 4.

kommen dieselben Werte für p_p , wie früher; die Größe von r_n steht in Übereinstimmung mit der Formel (5), wie leicht zu beweisen ist.

Wenn also während der Leuchtdauer die Oszillatoren ungestört sind, so kann man bei der Erregung mit polarisiertem Lichte einen Polarisationsgrad von 50 bis 100 Proz. erwarten, dem Grade der Anisotropie der entsprechenden Oszillatoren gemäß. Wenn aber während dieser Zeit der Oszillator gestört wird und seine Richtung ändert, so wird das überhaupt zu einer Verminderung von p führen. Im Grenzfalle außerordentlich häufiger Störungen kann z. B. das Moment des oben betrachteten linearen Oszillators einen Mittelwert besitzen, der von θ unabhängig wird. In diesem Falle sind die Komponenten

$$X = A \sin \theta \cdot \cos \varphi; \quad Y = A \sin \theta \cdot \sin \varphi; \quad Z = A \cos \theta$$

und p wird, wie leicht zu berechnen ist, gleich Null. Im Falle einer sekundären Resonanzstrahlung, der man eine nicht unendlich schnelle Dämpfung zuschreiben darf, kann also p im allgemeinen von 0 bis

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **35**, 379, 1918.

2) Jean Cabannes, Ann. de phys. **15**, 25, 1921.

100 Proz. variieren, indem man die Anisotropie der entsprechenden Gebilde und Störungszahl verändert.

Die thermische Rotation der Moleküle wird, wie es schon von Wood qualitativ angedeutet wurde, im allgemeinen eine depolarisierende Wirkung ausüben. Wir berechnen weiter die entsprechenden Werte von p für den Fall eines rotierenden linearen Oszillators mit voller Anisotropie.

Wir nehmen erstens an ¹⁾, daß die Frequenz der thermischen Rotation von der Größenordnung 10^{11} ist, so daß die Dauer der Emission im Falle einer Resonanzstrahlung ($\sim 10^{-8}$ sec) im Vergleich mit der Umdrehungszeit sehr groß ist; alle Richtungen der Rotationsachsen sind gleichwahrscheinlich und außerdem sind nur die Rotationen um eine Achse, die zur Oszillatorsachse senkrecht steht, stabil. Wir setzen weiter voraus, daß keine Störung der Rotation während der Leuchtdauer stattfindet. Es sei die Richtung der Normalen der Rotationsebene eines Oszillators durch θ und φ bestimmt (Fig. 4). Die Schwingungen des erregenden Lichtes, das sich in der Richtung X fortpflanzt, sind vertikal (Z -Richtung), Y sei die Beobachtungsrichtung. Der Oszillator kann in den gegebenen Augenblicken verschiedene Winkel ω mit der ξ -Achse in der Rotationsebene bilden, die durch den Schnitt mit der durch Z und die Rotationsachse durchgehenden Ebene gebildet ist. Da die Rotationsdauer sehr klein im Vergleich mit der Leuchtdauer vorausgesetzt ist, so ist die Energie des Oszillators im stationären Zustande praktisch vom Winkel ω unabhängig und dementsprechend wird die Amplitude der Schwingung des Oszillators durch den Ausdruck

$$\frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta$$

gegeben. Wir zerlegen diese Amplitude in zwei Komponenten nach den Richtungen ξ und η in der Rotationsebene:

$$\xi = \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \omega, \quad \eta = \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \omega.$$

Die entsprechenden Projektionen auf die X -, Y -, Z -Achsen sind dementsprechend:

$$\begin{aligned} X &= \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \omega \cdot \cos \varphi + \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \cdot \sin \omega \cdot \sin \varphi, \\ Y &= + \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta \cdot \cos \omega \cdot \sin \varphi - \frac{A}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \omega \cdot \cos \varphi, \\ Z &= \frac{A}{\sqrt{2}} \sin^2 \theta \cdot \cos \omega. \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 4, 56, 1921.

Um die gesamte Energie aller rotierenden Oszillatoren zu berechnen, muß man die Integration über die Oberfläche der Kugel ausführen. Das Element der Oberfläche ist $\sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$.

Die Werte von ω sind gleichzeitig auf den verschiedenen Rotationsebenen verschieden und gleichwahrscheinlich. Man muß also den Mittelwert bilden. Also

$$\Sigma X^2 = \frac{A^2}{2 \cdot 2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sin \theta \cos \theta \cos \omega \cdot \cos \varphi + \sin \theta \sin \omega \sin \varphi)^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot d\omega,$$

$$\Sigma Y^2 = \frac{A^2}{2 \cdot 2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \omega \cdot \sin \varphi - \sin \theta \cdot \sin \omega \cdot \cos \varphi)^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot d\omega,$$

$$\Sigma Z^2 = \frac{A^2}{2 \cdot 2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^4 \theta \cdot \cos^2 \omega \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot d\omega.$$

Nach der Ausführung der Integration erhält man:

$$\Sigma X^2 = \frac{A^2}{2} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{12}{15}; \quad \Sigma Y^2 = \frac{A^2}{2} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{12}{15}; \quad \Sigma Z^2 = \frac{A^2}{2} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{16}{15};$$

$$p_p = \frac{\Sigma Z^2 - \Sigma X^2}{\Sigma Z^2 + \Sigma X^2} = \frac{1}{7} \sim 14,3 \text{ Proz. } ^1).$$

Für einen isotropen Oszillator kann die Rotation keine depolarisierende Wirkung ausüben. Im Falle der mittleren Isotropie wird die Depolarisation kleiner. Wenn die Rotation häufig gestört wird, wird p noch kleiner und im Grenzfall gleich Null.

Im Falle der erzwungenen Schwingungen (Zerstreuung des Lichtes) kann die Rotation keine Wirkung ausüben, wie leicht zu beweisen ist. In diesem Falle ist die Leuchtdauer unendlich klein und deswegen wird die Amplitude des rotierenden Oszillators von ω abhängig (Fig 4):

$$S = A \sin \theta \cdot \cos \omega.$$

$$X = A \sin \theta \cdot \cos^2 \omega \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi + A \sin \theta \cos \omega \cdot \sin \omega \cdot \sin \varphi,$$

$$Y = -A \sin \theta \cdot \cos^2 \omega \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi + A \sin \theta \cos \omega \cdot \sin \omega \cdot \cos \varphi,$$

$$Z = A \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \omega.$$

Indem man, wie früher, ΣX^2 , ΣY^2 und ΣZ^2 berechnet, erhält man

$$\Sigma X^2 = A^2 \frac{\pi}{16} \cdot \frac{8}{15}; \quad \Sigma Y^2 = A^2 \frac{\pi}{16} \cdot \frac{8}{15}; \quad \Sigma Z^2 = A^2 \frac{\pi}{16} \cdot \frac{24}{15}$$

und dementsprechend

$$p_p = \frac{\Sigma Z^2 - \Sigma X^2}{\Sigma Z^2 + \Sigma X^2} = \frac{1}{2} = 50 \text{ Proz.}$$

¹⁾ P. Pringsheim (l. c.) führt ohne Ableitung für p_p den Wert $\frac{3}{11}$ etwa 27 Proz. ein, der mit dem oben angeführten nicht zusammenfällt.

Ebenso sind, wie es leicht zu ersehen ist, alle möglichen Störungen ohne Einfluß auf die Polarisierung des zerstreuten Lichtes und die oben angeführten Formeln (6) und (7) von Rayleigh sind allgemeingültig. Es existiert also nach der klassischen Theorie noch ein merkwürdiger Unterschied zwischen dem zerstreuten Lichte und der Resonanzstrahlung in demselben Medium. Im allgemeinen Falle der gestörten, rotierenden, anisotropen Moleküle muß der Polarisationsgrad der sekundären Strahlung kleiner im Gebiete der Resonanz sein, als in den Gebieten der erzwungenen Schwingungen.

Zusammenfassend können wir schließen, daß die klassische Vorstellung von der Absorption und Emission des Lichtes eine befriedigende Erklärung der teilweisen Polarisierung der sekundären Strahlung gibt, wenn man von der Frequenzveränderung absieht. Der Polarisationsgrad ist durch den Grad der Anisotropie der entsprechenden Moleküle, deren Rotationen und Störungen (Zusammenstöße) bestimmt. Auf solche Weise kann man die beliebigen Polarisationsgrade von 0 bis 100 Proz. erklären und auch verschiedene Einflüsse des molekularen Zustandes des Mediums begreifen.

Eine quantentheoretische Deutung der Erscheinung im Sinne der Bohrschen Auffassung wird wahrscheinlich durch die Heranziehung des Korrespondenzprinzips, mit anderen Worten derselben klassischen Vorstellung, möglich. Jedenfalls ist eine bestimmtere Vorstellung über den Absorptionsvorgang, den Polarisationszustand und die Leuchtdauer unentbehrlich.

Auch die zweite Plancksche Auffassung der Quantentheorie ermöglicht eine prinzipielle Lösung der Aufgabe. Nach dieser Theorie besitzen auch bei Abwesenheit äußerer Strahlung die Oszillatoren des Mediums eine innere Energie, die kleiner als $h\nu$ ist. Diese Energie ist nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetze auf die Oszillatoren verteilt. Wenn man weiter annimmt, daß die Absorption stetig und die Emission quantenhaft und mit bestimmter Dauer stattfindet, so wird die Erscheinung ebensogut wie in der oben skizzierten klassischen Auffassung erklärt. Jedenfalls gibt die Tatsache der teilweisen Polarisierung, der oben angeführten Meinung von Bohr entgegen, kein neues Argument zugunsten der Quantentheorie.

Die Polarisierung der Fluoreszenz in verdünnten Gasen und zähen Flüssigkeiten. Die oben angeführten Versuche und die älteren Versuche mit Gasen und Dämpfen zeigen, daß Fluoreszenzlicht in verdünnten Gasen und sehr zähen Flüssigkeiten stark polarisiert ist. Der Polarisationsgrad vermindert sich aber im allgemeinen mit der Verdichtung der Gase und mit der Verminderung der Zähig-

keit von Flüssigkeiten. In sehr verdichteten Gasen und in sehr beweglichen Flüssigkeiten ist die Polarisation verschwindend klein. In verdünnten Gasen und in sehr zähen Mitteln sind also die Verhältnisse für ein strahlendes Molekül in einiger Beziehung ähnlich, in beiden Fällen ist der maximale Polarisationsgrad erreicht. Das bedeutet vom Standpunkte der oben angeführten Überlegungen, daß die entsprechenden Moleküle nur relativ langsam veränderlichen oder sehr kleinen Störungen während der Leuchtdauer unterworfen sind. Wir besitzen keine Theorie der zähen Flüssigkeiten und nach dieser Seite ist eine theoretische Deutung der Erscheinung unmöglich. Umgekehrt, gerade die Tatsache der maximalen Polarisation in zähen Flüssigkeiten ist ein bedeutender Beitrag zur künftigen Theorie der Zähigkeit. Man kann vermuten, daß das Gewicht und vielleicht auch das Volumen der Farbstoffmoleküle keine untergeordnete Rolle in der Erscheinung spielt. Je schwerer das Molekül ist, desto unempfindlicher wird es gegen die Störungen durch die leichteren Moleküle des Lösungsmittels, desto größer *ceteris paribus* wird der Polarisationsgrad. Die oben angeführten Versuche mit „scheinbar“ zähen Flüssigkeiten sind offenbar leicht zu deuten, sie sind aber vom praktischen Standpunkte interessant als ein Indikator auf die „Echtheit“ der Zähigkeit. Die obere Grenze der beobachteten Polarisation ist vom Standpunkte der oben angeführten Auffassung durch den Anisotropiegrad der entsprechenden Moleküle bestimmt. Es ist besonders merkwürdig, daß diese Grenze beinahe für alle untersuchten Farbstoffe dieselbe ist (ungefähr 35 Proz.). Einige Tatsachen, die oben angeführt sind, können wir noch gar nicht deuten (z. B. den merkwürdigen Zusammenhang zwischen der Helligkeit und der Polarisation in Wasserlösungen, das eigentümliche Verhalten von Rhodamin B usw.), es ist eine besondere Untersuchung nötig, die wir in der nächsten Zeit auszuführen beabsichtigen. Sehr wichtig erscheint auch die Frage nach der Polarisation in festen Lösungen, wo die Fluoreszenz in Phosphoreszenz übergeht.

Zusammenfassung.

1. Es wurden 26 Farbstoffe untersucht und es ergab sich dabei, daß für alle Farbstoffe, die in Wasserlösungen helles Fluoreszenzlicht aussenden, die Fluoreszenz praktisch unpolarisiert ist (der gemessene Polarisationsgrad 0 bis 3 Proz.). Die im Wasser schwach fluoreszierenden Farbstoffe senden aber im Wasser stark polarisiertes Licht (ungefähr 30 Proz.) aus, im Einklang mit Weigerts Versuchen.

2. Im Glycerin senden alle untersuchten Farbstoffe stark polarisiertes Fluoreszenzlicht aus. Der Polarisationsgrad ist für alle Farbstoffe, mit Ausnahme von zwei Rhodaminen, praktisch derselbe (ungefähr 35 Proz.).

3. Es wurden manche Versuche ausgeführt, die die Abhängigkeit der Erscheinung von der Zähigkeit klar hervortreten lassen. Durch Änderung der Zähigkeit kann man den Polarisationsgrad beliebig von Null bis zu einer bestimmten maximalen Grenze variieren lassen. Es gelingt unter keinen Versuchsbedingungen, diese Grenze zu überschreiten.

4. Die Farbstoffe Rhodamin B extra und Rhodamin G extra verhalten sich in manchen Beziehungen wesentlich verschieden von allen anderen untersuchten Farbstoffen.

5. In solchen kolloidalen zähen Mitteln wie Kollodium, Celluloid im Aceton, Gelatine im Wasser verhalten sich die Farbstoffe einfach wie im Alkohol, Aceton oder Wasser. Man darf deswegen „echte“ und „scheinbare“ Zähigkeit unterscheiden.

6. Der Polarisationsgrad ist von der Wellenlänge des Fluoreszenzspektrums unabhängig.

7. Der Polarisationsgrad erwies sich im Falle der Erregung der Fluoreszenz mit natürlichem Lichte immer größer als die Hälfte des Polarisationsgrades bei Erregung mit polarisiertem Lichte. Unter der Voraussetzung der Proportionalität der Energie der sekundären Strahlung mit der der primären, ist die Formel (5) abgeleitet, die die Ergebnisse der Messungen gut wiedergibt. Von diesem Standpunkte erscheinen die Ergebnisse der Forscher auf dem Gebiete der Fluoreszenz von Gasen und Dämpfen unbegreiflich.

8. Ohne Rücksicht auf die Frequenzveränderungen beim Fluoreszenzvorgang ist die klassische Auffassung der Polarisationserscheinung skizziert, die eine befriedigende prinzipielle Erklärung mancher beobachteten Tatsachen gibt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts ausgeführt. Herrn Prof. P. P. Lasareff sind wir für das Interesse und die Bereitwilligkeit, die er stets unserer Arbeit entgegenbrachte, zu großem Dank verpflichtet. Herren Prof. Prischlezow und Prof. Pieskoff danken wir für die liebenswürdige Überlassung der nötigen Instrumente und Farbstoffe.

Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes.

Von **W. Pauli jr.**, z. Z. in Kopenhagen.

(Eingegangen am 26. April 1923.)

Durch die Untersuchungen von Landé¹⁾ und Sommerfeld²⁾ wurden aus den beobachteten Aufspaltungen der Linien beim anomalen Zeemaneffekt die Aufspaltungen der Kombinationsterme bei den Dublettspektren der Alkalien und den Triplettsspektren der Erdalkalien ermittelt. Neuerdings konnte ferner Landé³⁾, auf eingehenden Messungen von Back³⁾ fußend, in einer wichtigen Untersuchung eine entsprechende quantentheoretische Analyse auch für die Zeemaneffekte einer ausgedehnten Klasse von Multipletts im Fall eines schwachen äußeren Feldes durchführen und gelangte zu Resultaten, die eine natürliche Verallgemeinerung der früheren Resultate für die genannten Dubletts und Triplettsspektren darstellen. Andererseits stehen einer modellmäßigen Deutung der empirischen Gesetzmäßigkeiten zurzeit noch sehr große Schwierigkeiten entgegen und die Lösung dieses Problems dürfte nicht vollständig innerhalb des Rahmens der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme möglich sein und begriffliche Neuerungen erfordern⁴⁾. Zwar hat bekanntlich Heisenberg⁵⁾ den Versuch einer solchen modellmäßigen Deutung für den Fall der Alkali- und Erdalkalispektren unternommen. Obwohl Heisenbergs Theorie vielfache Anregungen gegeben hat, kann sie jedoch, wie von verschiedenen Seiten⁶⁾ hervorgehoben wurde, wenigstens in ihrer jetzigen Form kaum als eine befriedigende Lösung des Problems angesehen werden. Bei dieser Sachlage ist es vielleicht nicht

¹⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921; Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 398, 1921; **11**, 353, 1922.

²⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **8**, 257, 1921; Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 6. Kap., § 7. Braunschweig 1922 (vgl. auch die ältere Abhandlung in Ann. d. Phys. **63**, 221, 1920).

³⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923; E. Back, ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923. Für die Möglichkeit, bereits vor ihrem Erscheinen in seine Abhandlung Einsicht zu nehmen, bin ich Herrn Professor Landé zu Dank verpflichtet. Über die Struktur der Multipletts vgl. auch A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **73**, 32, 1923.

⁴⁾ Vgl. N. Bohr, Ann. d. Phys. 1923, Kayser-Jubiläumsheft.

⁵⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922.

⁶⁾ N. Bohr, Über die Quantentheorie der Lienspektren, S. 167, Braunschweig 1923; A. Landé, ZS. f. Phys. 1923, I. c.

unangebracht, zu versuchen, auch abgesehen von Modellbetrachtungen einfache formale Eigenschaften der Werte der Kombinationsterme beim anomalen Zeemaneffekt festzustellen.

In der vorliegenden Note wird nun auf Grund derartiger Betrachtungen eine einfache Erweiterung der Ergebnisse von Sommerfelds quantentheoretischer Analyse des Zeemaneffektes der Alkali- und Erdalkalispektren im Fall eines starken Feldes angegeben, die gestattet, für die ganze von Landé untersuchte Klasse von Multipletts die Werte der Kombinationsterme in starken äußeren Magnetfeldern anzugeben (§ 2). Ferner gelingt es, von da aus auf Grund einer allgemeinen Regel, die eine Symmetriebedingung für die Termwerte während des Überganges von starken zu schwachen Feldern enthält, in überraschend einfacher Weise zu Landés Werten des Aufspaltungsfaktors g bei allen Multipletts der untersuchten Klasse zu gelangen (§ 3). Diese Regel ist als ein allgemeines Gesetz anzusehen, das die g -Werte zu berechnen erlaubt, wenn die Termwerte bei starken Feldern bekannt sind.

Um das Verständnis des folgenden zu erleichtern, geben wir zunächst in § 1 eine Übersicht über die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Komplexstruktur sowie der allgemeinen Form der Zeemaneffekte bei kleinen Feldern, die ja aufs engste miteinander zusammenhängen. Dabei liegt der Darstellung die eingangs erwähnte Abhandlung von Landé über die Multipletts zugrunde.

§ 1. Bekanntlich lassen sich die Spektraltermen durch drei Quantenzahlen n, k, j charakterisieren. Auf die Quantenzahl n , die sogenannte Hauptquantenzahl, wird es im folgenden auf Grund der Prestonschen Regel nicht ankommen, sondern nur auf die Quantenzahl k , sowie auf die Quantenzahl j , die bei einem bestimmten Wert von k die verschiedenen durch die Komplexstruktur bedingten Terme charakterisiert. Die Anzahl der zu einem gegebenen Wert von k gehörigen Terme durchläuft im allgemeinen bei wachsendem k zuerst die Reihe der ungeraden Zahlen 1, 3, 5..., bis sie, von einem bestimmten Wert von k angefangen, konstant bleibt. Diese permanente Maximalzahl der Terme kann sowohl gerade als auch ungerade sein und ist für die Art der betreffenden Komplexstruktur charakteristisch. Wenn sie gleich 1, 2, 3, 4... ist, spricht man von Singulett, Dublett, Triplett, Quartett... Bei den Singulett sind demnach die Terme stets einfach, bei den Dublett gibt es für $k = 1$ einen Term, für $k \geq 2$ zwei Terme, bei den Triplett für $k = 1$ einen Term, für $k \geq 2$ drei Terme, bei den Quartett für $k = 1$ einen, für $k = 2$ drei und für $k \geq 3$ vier Terme usw. Je nachdem die Maximalzahl der Terme

gerade oder ungerade ist, werden wir gelegentlich kurz von geraden oder ungeraden Multipletts sprechen. Ferner erweist es sich für die Systematik als sachgemäß, mit Landé eine Zahl i einzuführen (bei Landé mit R bezeichnet), die stets gleich der halben Maximalzahl der Terme ist, also für Singulets, Dubletts, Triplets... die Werte $1/2, 1, 3/2, \dots$ annimmt. Wie man sieht, wird dann die Maximalzahl der Terme erreicht, sobald $k > i$ ist.

Die Zuordnung der Quantenzahlen k und j zu den Termen gestattet, die charakteristischen Beschränkungen der Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Termen einfach zu übersehen. Bekanntlich gehorchen diese dann nämlich der einfachen Regel, daß sich bei den Ausstrahlungsprozessen k nur um eine Einheit ändern kann, während sich j entweder um eine Einheit ändern oder unverändert bleiben kann. Umgekehrt sind die Werte von k und j durch diese Kombinationsregeln für ein bestimmtes Atom nur bis auf je eine willkürliche additive Konstante bestimmt. Für diese wollen wir hier, nur um eine bestimmte Ausdrucksweise zu ermöglichen, die folgende Normierung treffen: 1. Wir ordnen den s -, p -, d -, b -... Termen die ganzzahligen Werte $k = 1, 2, 3, 4, \dots$ zu. 2. Bei einer bestimmten Art der Komplexstruktur ordnen wir, falls $k > i$ ist, so daß die permanente Maximalzahl der zu einem gegebenen Wert von k gehörigen Terme erreicht ist, diesen Termen solche j -Werte zu, die symmetrisch zum Wert $j = k$ liegen. Diese Forderung bringt mit sich, daß j bei den geraden Multipletts halbzahlige, bei den ungeraden Multipletts ganzzahlige Werte annimmt. Für $i = 1/2, 1, 3/2, \dots$ sind dies die Werte $j = k, j = k + 1/2, k - 1/2, j = k + 1, k, k - 1, \dots$, allgemein $j = k + i - 1/2, \dots, k - (i - 1/2)$. Um den Kombinationen auf Grund der angegebenen Regel gerecht zu werden, muß man dann den Termen mit $k \leq i$, j -Werte zuordnen, die symmetrisch zum Wert $j = i + 1/2$ liegen: für $k = 1, j = i + 1/2$; für $k = 2, j = i - 1/2, i + 1/2, i + 3/2, \dots$; allgemein, falls nur $k \leq i$, $j = i + 1/2 - (k - 1), \dots, i + 1/2 + (k - 1)$.

Über die allgemeine Form des Zeemaneffektes der betrachteten Serien hat die von Landé durchgeführte quantentheoretische Analyse im Fall schwacher Felder folgendes ergeben: Jeder Kombinationsterm des bei Abwesenheit eines äußeren Feldes emittierten Spektrums wird im Zeemaneffekt in eine äquidistante Reihe von Termen aufgespalten, deren Unterschiede vom Wert des ungestörten Terms gleich sind

$$E = m g o h, \quad (1)$$

worin o die durch

$$o = \frac{e H}{4 \pi m c} \quad (2)$$

gegebene Größe der Larmorfrequenz und m eine neue Quantenzahl bedeutet, deren aufeinanderfolgende Werte sich um 1 unterscheiden, während g der sogenannte Aufspaltungsfaktor ist, dessen Wert für die verschiedenen stationären Zustände des ungestörten Atoms charakteristisch ist.

Für die Änderung von m bei den mit Ausstrahlung verbundenen Übergangsprozessen gilt bei beliebiger Intensität des äußeren Feldes stets dieselbe Auswahl- und Polarisationsregel wie beim normalen Zeemaneffekt ($\Delta m = \pm 1$, σ -Komponenten; $\Delta m = 0$, π -Komponenten). Außerdem fallen aber im Fall des schwachen Feldes diejenigen π -Komponenten aus, bei denen im Anfangs- und im Endzustand $m = 0$ ist, wenn gleichzeitig j unverändert bleibt. Damit hängt zusammen, daß schon bei Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes diejenigen Komplexstrukturkomponenten fortfallen, bei denen m sowohl im Anfangs- wie im Endterm nur des Wertes 0 fähig ist¹⁾.

Die Werte von m können gemäß (1) direkt aus den Aufspaltungen der Terme entnommen werden, ohne daß hier eine additive Konstante unbestimmt bleibt, und es hat sich ergeben, daß bei geraden Multipletts m halbzahlige Werte annimmt, bei ungeraden Multipletts ganzzahlige. Ferner ist die Anzahl der Werte, die m annehmen kann, durch j bestimmt, indem stets $|m| < j$ ist, so daß also bei geraden Multipletts m die Werte $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm (j - \frac{1}{2})$, bei ungeraden Multipletts die Werte $0, \pm 1, \dots, \pm (j - 1)$ annimmt.

Es ist von Interesse, die Anzahl der stationären Zustände im Feld zu betrachten, in die ein bestimmter stationärer Zustand des ungestörten Atoms im Felde aufgespalten wird. Bei einem bestimmten Wert von j und k resultieren zunächst, wie aus den angegebenen Werten von m hervorgeht, stets $2j - 1$ Zustände. Die Anzahl aller stationären Zustände im Feld, die einem bestimmten Wert von k entsprechen, ergibt sich daraus ferner zu $2i(2k - 1)$, und zwar sowohl für $k > i$ als auch für $k \leq i$.

Das Vorkommen der verschiedenen Typen der Komplexstruktur bei den verschiedenen Elementen wird von einem sehr einfachen allgemeinen Gesetz, dem Rydbergschen Wechselsatz beherrscht, dem eine ganz fundamentale Bedeutung zuzuschreiben ist. Diesen können wir allgemein folgendermaßen formulieren: Die Typen der Komplexstruktur, die das vom neutralen Atom eines bestimmten Elementes emittierte Spektrum aufweist, gehören entweder nur den geraden oder nur den ungeraden Multipletts an, und bei im periodischen System

¹⁾ Vgl. N. Bohr, Ann. d. Phys. 1923, 1. c.

aufeinanderfolgenden Elementen hat man es abwechselnd mit geraden und ungeraden Multipletts zu tun. Dabei haben die Spektren der Edelgase ungerade Multipletts¹⁾. Eine p -fache Ionisation ist ferner gemäß dem spektroskopischen Verschiebungssatz, was den Geradheitscharakter der Komplexstruktur betrifft, äquivalent damit, daß man im periodischen System um p Schritte nach links geht. Diese Formulierung hat den Mangel, daß die Maximalzahl der Niveaus, falls diese erst bei großen k -Werten erreicht wird, oft nicht direkt beobachtbar ist, weil die betreffenden Terme nicht bekannt sind, oder weil dort die Komplexstruktur nicht mehr aufgelöst ist. Es ist deshalb wichtig, daß der Wechselsatz auch in folgendem Umstand zutage tritt: Das vom neutralen Atom eines bestimmten Elementes emittierte Spektrum hat beim Zeemaneffekt entweder stets halbzahlige oder stets ganzzahlige Werte der Quantenzahl m und bei im periodischen System aufeinanderfolgenden Elementen sind die Werte von m abwechselnd halbzahlig und ganzzahlig [bei den Edelgasen sind sie ganzzahlig].

Dies scheint uns die schönste Formulierung des Rydbergschen Wechselsatzes zu sein, da sie stets einer direkten Kontrolle durch die Erfahrung zugänglich ist. Bei dieser Formulierung des Wechselsatzes ist ferner das gesamte bekannte Erfahrungsmaterial mit dem Satz im Einklang, und es entsteht die interessante Frage, ob er sich als ausnahmslos gültig erweisen wird, z. B. auch dann, wenn eine innere Elektronengruppe in Ausbildung begriffen ist, wie bei den seltenen Erden.

§ 2. Wir gehen nun dazu über, für die von Landé untersuchte Klasse von Multipletts den Zeemaneffekt im Fall starker Felder zu betrachten. Die Einfachterme zeigen bekanntlich stets einen normalen Zeemaneffekt. Bei den Dubletts der Alkalien und den Tripletts der Erdalkalien sind die Aufspaltungen der Terme im Zeemaneffekt für den Fall großer Felder zuerst von Sommerfeld²⁾ ermittelt worden. Das wesentliche ist, daß die verschiedenen Terme, die demselben Wert von m entsprechen, keineswegs die gleiche Größe haben, sondern stets voneinander verschieden sind, obwohl der Zeemaneffekt in diesem Grenzfall normal ist. Der normale Zeemaneffekt kommt hier vielmehr durch eine weitere Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Termen zustande, die hier zu der in § 1 erwähnten bekannten Regel für die mögliche Änderung der Werte der Quantenzahl m bei der Ausstrahlung noch hinzutritt. Dieser Umstand, sowie die Werte dieser Terme können durch die Ergebnisse des sogenannten partiellen

1) Das Wasserstoffspektrum bildet natürlich eine Ausnahme.

2) A. Sommerfeld, l. c. Anm. 2 auf S. 155.

Paschen-Backeffektes als empirisch gesichert gelten. Wir geben sie in den Tabellen 1 und 2 wieder, in denen zu jedem Wert von m und k die zugehörigen Verschiebungen der Terme im Magnetfeld angegeben sind. Diese sind dabei in der Einheit oh gemessen, wenn o den Wert (2) der Larmorfrequenz bedeutet. In den Tabellen kommt nicht zum Ausdruck, welchem von den zum betreffenden m -Wert gehörigen Termwerten bei schwachen Feldern jeder der angegebenen Termwerte bei starken Feldern entspricht. Auf diese Frage soll in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Man sieht zunächst, daß die Termwerte für positive und negative Werte von m vollkommen symmetrisch sind. Um diese Symmetrie zu erreichen, haben wir bei den Triplets eine kleine Abänderung gegenüber den von Sommerfeld angenommenen Werten vorgenommen, indem wir für $m = -(k-1)$ die Energiewerte $-k$ und $-(k-1)$ an Stelle der Sommerfeldschen Werte $-(k-1)$ und $-(k-2)$ annehmen. Diese Abänderung ist mit dem vorliegenden empirischen Material im Einklang.

Man kann nun ferner die angegebenen Tabellen in einfacher Weise analytisch beschreiben, wenn man zwei Zahlen m_1 und μ einführt, deren Summe gleich m ist:

$$m = m_1 + \mu \quad (3)$$

und von denen die erste m_1 die $2k-1$ ganzzahligen Werte $0, \pm 1, \dots, \pm(k-1)$ annehmen kann, während die zweite μ bei den Dubletts der beiden Werte $\pm 1/2$ und bei den Triplets der drei Werte $0, \pm 1$ fähig ist. Die Energiewerte E sind dann einfach gegeben durch

$$\frac{E}{oh} = m_1 + 2\mu = m + \mu = 2m - m_1. \quad (4)$$

Die erwähnte Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten kann ferner einfach so formuliert werden, daß nur solche Übergänge mit merklicher Intensität vorkommen, bei denen μ unverändert bleibt. In Verbindung mit der Auswahl- und Polarisationsregel für den Sprung von m folgt sogleich, daß diese Forderung gleichbedeutend ist damit, daß der Zeemaneffekt im Grenzfall großer Felder in einem normalen Lorentzschen Triplett besteht, wie es die Erfahrung verlangt.

In dieser Form läßt sich nun das Ergebnis unmittelbar für den erwähnten von Landé untersuchten Typus von Zeemaneffekten auch für die höheren Multipletts verallgemeinern. Wir wollen annehmen, daß auch hier wieder die Energiewerte durch (4) gegeben sind, wenn m_1 und μ zwei Zahlen sind, deren Summe gemäß (3) gleich m ist, und von denen die erste m_1 wieder die $2k-1$ Werte $0, \pm 1, \dots, \pm(k-1)$ annehmen kann, während μ bei den

Tabelle 1. Dubletterme.

$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{m}{k}$
			-1	1				1
		-2	$-1, 0$	$0, 1$	2			2
		$-2, -1$	$-1, 0$	$0, 1$	$1, 2$	3		3
-4	$-3, -2$	$-2, -1$	$-1, 0$	$0, 1$	$1, 2$	$2, 3$	4	4

Tabelle 2. Tripletterme.

-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	$\frac{m}{k}$
				0		2			1
		-2	-1	$-1, 0, 1$		$1, 2$			2
	-3	-2	$-1, 0$	$-1, 0, 1$		$0, 1, 2$	3		3
	$-3, -2$	$-2, -1$	$-1, 0$	$-1, 0, 1$		$0, 1, 2$	$2, 3$	4	2
-5	$-4, -3$	$-3, -2, -1$	$-2, -1, 0$	$-1, 0, 1$		$0, 1, 2$	$1, 2, 3$	$3, 4$	4

Tabelle 3. Quartetts.

$-\frac{9}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{m}{k}$
					1					1
				-1	$0, 1, 2$	3				2
	-4	-3	-2	$-1, 0$	$-1, 0, 1$	$2, 3$	4			3
	$-4, -3$	$-3, -2$	$-2, -1$	$-1, 0, 1$	$-1, 0, 1, 2$	$1, 2, 3$	$3, 4$	5		4
-6	$-5, -4$	$-4, -3, -2$	$-3, -2, -1, 0$	$-2, -1, 0, 1$	$-1, 0, 1, 2$	$0, 1, 2, 3$	$2, 3, 4$	$4, 5$	6	

Tabelle 4. Quintetts.

-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	$\frac{m}{k}$
					0		2				1
				-2	$-1, 0, 1$	2	$1, 2, 3$	4			2
	-5	$-4, -3$	$-3, -2, -1$	$-2, -1, 0$	$-1, 0, 1, 2$	$0, 1, 2, 3$	$1, 2, 3, 4$	5			3
	$-5, -4$	$-4, -3, -2$	$-3, -2, -1, 0$	$-2, -1, 0, 1$	$-1, 0, 1, 2$	$0, 1, 2, 3$	$1, 2, 3, 4$	$4, 5$	6		4
-7	$-6, -5$	$-5, -4, -3$	$-4, -3, -2, -1$	$-3, -2, -1, 0, 1$	$-2, -1, 0, 1, 2$	$-1, 0, 1, 2, 3$	$1, 2, 3, 4$	$3, 4, 5$	$5, 6$	7	

geraden Multipletts der $2i$ -Werte $\pm \frac{1}{2}, \dots, \pm (i - \frac{1}{2})$, bei den ungeraden Multipletts der $2i$ -Werte $0, \pm 1, \dots, \pm (i - \frac{1}{2})$ fähig ist¹⁾. Die so erhaltenen Termwerte sind dann wieder für positives und negatives m symmetrisch. Ihre Anzahl für ein bestimmtes k ist offenbar $2i(2k - 1)$, was mit der früher ermittelten Anzahl von Termwerten bei kleinen Feldern übereinstimmt, wie es sein muß. Über die Beschränkung der Kombinationsmöglichkeiten gilt hier dasselbe wie bei den Dubletts und Tripletts. Auf diese Weise erhält man z. B. die Energiewerte bei den Quartetts und Quintetts im Fall starker Felder, die in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben sind.

§ 3. Zur angegebenen Verallgemeinerung der Energiewerte im Fall großer Felder für höhere Multipletts ist zu bemerken, daß sie bis jetzt keiner direkten experimentellen Prüfung zugänglich war. Sie erhält aber anscheinend eine starke Stütze durch das allgemeine formale Gesetz, welches gestattet, die Aufspaltungsfaktoren g im Fall kleiner Felder aus den Energiewerten bei großen Feldern abzuleiten, das wir nun besprechen wollen. Diese Regel können wir folgendermaßen formulieren: Die Summe der Energiewerte in allen denjenigen stationären Zuständen, die zu gegebenen Werten von m und k gehören, bleibt während des ganzen Überganges von schwachen zu starken Feldern eine lineare Funktion der Feldstärke.

Als Spezialfall folgt hieraus, daß für den „äußersten“ stationären Zustand, der dem größten vorkommenden Wert von m und j bei dem betreffenden k entspricht, die Energie dieses Zustandes selbst durchweg eine lineare Funktion der Feldstärke ist, da zu diesem m -Wert nur ein einziger stationärer Zustand gehört. Andererseits betrachten wir den Spezialfall, daß zu dem ins Auge gefaßten m -Wert die Maximalzahl $2i$ von stationären Zuständen gehört. Da die Energiewerte in diesem Fall, wie aus dem vorigen hervorgeht, bei starken Feldern symmetrisch zum Wert $mo h$ liegen, ist hier der Wert der in Rede stehenden Summe durch die Anzahl $2i$ ihrer Glieder dividiert, bei starken Feldern einfach gleich $mo h$. Denselben Wert muß sie aber gemäß unserer Regel auch bei kleinen Feldern haben, woraus unmittelbar folgt: Das arithmetische Mittel aller Werte von g , die zu einem bestimmten k , das größer als i ist, gehören, ist gleich 1.

¹⁾ Ohne die Zahlen m_1 und μ einzuführen, kann dies auch so formuliert werden: Man bilde zunächst zu jedem Wert von m und k die Energiewerte $m \pm \frac{1}{2}, \dots, m \pm (i - \frac{1}{2})$ bei den geraden, die Energiewerte $m, m \pm 1, \dots, m \pm (i - \frac{1}{2})$ bei den ungeraden Multipletts und streiche dann diejenigen von ihnen weg, welche der Ungleichung $2m - k < \frac{E}{o h} < 2m + k$ widersprechen.

Die Ergebnisse für die beiden eben betrachteten Spezialfälle wurden schon von Heisenberg gewonnen¹⁾. Heisenberg hat auch hervorgehoben, daß die Werte der in Rede stehenden Summen, falls die Energien von der Lage der Niveaus bei Abwesenheit des Feldes aus gerechnet und in der Einheit oh ausgedrückt werden, stets gleich ganzen Zahlen sind. Dies liegt offenbar daran, daß bei großen Feldern die $\frac{E}{oh}$ -Werte ganze Zahlen sind. Wir haben dies bei unserer Formulierung der Regel deshalb nicht besonders betont, weil wir dies zunächst nur für den hier betrachteten speziellen Typus von Zeemaneffekten wissen²⁾, und weil wir die Möglichkeit offen lassen wollen, daß in allgemeineren Fällen die Werte von $\frac{E}{oh}$ bei starken Feldern, sowie die Werte der in Rede stehenden Summen nicht mehr ganzzahlig sein werden. Wir möchten es jedoch für wahrscheinlich halten, daß sich auch in diesen Fällen die gewählte Formulierung der Regel als gültig erweisen wird.

Unabhängig von dieser noch offenen Frage legen wir jedoch über Heisenbergs Resultate hinausgehend das Hauptgewicht darauf, daß die Regel die g -Werte eindeutig aus den Energiewerten bei starken Feldern zu berechnen gestattet, wenn man sie der Reihe nach auf die stationären Zustände der verschiedenen Werte von m bei bestimmtem k anwendet. Dies gilt nicht nur für die Dubletts der Alkalien und die Tripletts der Erdalkalien, sondern auch für die höheren Multipletts.

Wir wollen dies zunächst an dem Beispiel der b -Terme der Quintetts ($i = \frac{5}{2}$, $k = 4$) erläutern, deren g -Werte teilweise von Gieseler³⁾ ermittelt wurden (dort irrtümlich als d -Terme bezeichnet). Man hat hier für $m = 5$ einen, für $m = 4$ zwei..., für $m = 1$ fünf Terme. Bezeichnen wir die g -Werte, nach abnehmenden j geordnet, mit $g_1 \dots g_5$, so ergeben sich unter Heranziehung der Tabelle 4 für den Fall starker Felder der Reihe nach für die Summe der Energie-

¹⁾ Heisenbergs modellmäßiger Deutung der Regel durch eine Forderung der statistischen Erhaltung des Drehimpulses bei der Ausstrahlung können wir uns nicht anschließen. Nach unserer Auffassung liegt hier überhaupt keine statistische Frage vor, sondern vielmehr eine gewisse Symmetrie der stationären Zustände.

²⁾ Daß es sich hier nur um einen speziellen Typus handelt, scheint uns schon aus den von Landé ermittelten g -Werten des Neonspektrums hervorzugehen (Phys. ZS. 1921, I. c. Anm. 1 auf S. 155), die nicht sämtlich unter das Schema der g -Werte der in Rede stehenden Klasse von Multipletts fallen.

³⁾ H. Gieseler, Ann. d. Phys. 69, 147, 1922.

werte die Gleichungen $5g_1 = 7$, $4(g_1 + g_2) = 11$, $3(g_1 + g_2 + g_3) = 12$, $2(g_1 + g_2 + g_3 + g_4) = 10$, $g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 = 5$. Daraus $g_1 = 7/5$, $g_2 = 11/4 - 7/5 = 27/20$, $g_3 = 4 - 11/4 = 5/4$, $g_4 = 5 - 4 = 1$, $g_5 = 5 - 5 = 0$, in Übereinstimmung mit Landés Werten.

Auf diese Weise können alle von Landé angegebenen g -Werte numerisch berechnet werden. Man sieht leicht ein, daß zur Bestimmung der g -Werte stets die hinreichende Zahl von linearen Gleichungen zur Verfügung steht. Auch gelingt es, die Rechnung algebraisch statt numerisch durchzuführen, indem man zuerst einen formelmäßigen Ausdruck für die Summen der Energiewerte bei großen Feldern aufstellt. Wir wollen nur das Resultat angeben, daß sich in Übereinstimmung mit Landés Formel für g allgemein der Ausdruck

$$g = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{(k - \frac{1}{2})^2 - i^2}{j(j-1)} \quad (5)$$

oder

$$g = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} (k + i - \frac{1}{2}) (k + i + \frac{1}{2}) \left(\frac{1}{j-1} - \frac{1}{j} \right) \quad (5a)$$

ergibt. Bei einem Vergleich mit Landés Formel ist zu beachten, daß seine Zahlen K und J um $1/2$ kleiner sind als unsere Zahlen k und j , während Landés Größe R mit unserem i übereinstimmt. Der Umstand, daß die beiden Faktoren des Nenners in (5) verschieden sind, was eine Partialbruchzerlegung gemäß (5a) ermöglicht, ist wesentlich dafür, daß die Summe aller Energiewerte, die zu bestimmten m und k gehören, eine ganze Zahl werden kann.

Eine befriedigende modellmäßige Deutung der dargelegten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere der in diesem Paragraphen besprochenen formalen Regel ist uns nicht gelungen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, dürfte eine solche Deutung auf Grund der bisher bekannten Prinzipien der Quantentheorie kaum möglich sein. Einerseits zeigt das Versagen des Larmorschen Theorems, daß die Beziehung zwischen dem mechanischen und dem magnetischen Moment eines Atoms nicht von so einfacher Art ist wie es die klassische Theorie fordert, indem das Biot-Savartsche Gesetz verlassen oder der mechanische Begriff des Impulsmomentes modifiziert werden muß. Andererseits bedeutet das Auftreten von halbzahligen Werten von m und j bereits eine grundsätzliche Durchbrechung des Rahmens der Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Röntgenspektroskopie an Metallverbindungen.

Von **Karl Becker** und **Fritz Ebert** in Berlin.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung. Osram-Konzern.)

(Eingegangen am 7. Mai 1923.)

Während die Raumgitter der meisten Metalle bekannt sind und auch die Frage der Mischkristallbildung vom strukturtheoretischen Standpunkt einigermaßen geklärt ist, liegen röntgenographische Untersuchungen an Metallverbindungen nur in einer einzigen Arbeit von Bain¹⁾ vor. Er gibt an, daß CuZn regulär raumzentriert, Cu₂Sn dichtest gepackt hexagonal sei. Zahlen finden sich in seiner Veröffentlichung nicht vor. Die allgemein geringere Duktilität der Metallverbindungen gegenüber ihren Komponenten erklärt er aus der Gittersymmetrie. Dadurch, daß Metallverbindungen meistens eine niedrigere Symmetrie aufweisen als ihre Bestandteile, ist die Möglichkeit zur Ausbildung von Gleit- und Translationsflächen kleiner. Das kubische CuZn bilde eine Ausnahme in beiden Beziehungen.

Im folgenden sind die Ergebnisse angeführt, die wir an einer Anzahl von Metallverbindungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren erhielten. Wir arbeiteten, wie bei all unseren Versuchen, mit einer Metallgasentladungsröhre nach Hadding²⁾ mit Cu-Strahlung. Für Stoffe von mittlerem Atomgewicht genügten 4000 bis 5000 Milliamp.-Minuten (40 000 Volt 12 bis 18 Milliamp.), für Elemente mit höherer Ordnungszahl, wie Ta, W, U 7000 bis 9000 Milliamp.-Minuten Belichtungszeit. Die quantitative Auswertung haben wir nur bei jenen Verbindungen angegeben, welche reguläre Gitter besitzen. Bei dieser Symmetrie müssen sämtliche gemessenen Gleitwinkel einer quadratischen Form $4 \sin^2 \vartheta = K(h^2 + k^2 + l^2)$ Genüge leisten, so daß die rechnerische Auswertung vollkommen eindeutig ist. Für niedriger symmetrische Strukturen nimmt die Anzahl der aus dem Röntgenogramm zu berechnenden Koeffizienten der quadratischen Form zu. Wir müssen dann, um sicher zu gehen, uns bei einem Debye-Scherrerschen Ringdiagramm an goniometrische Messungen halten, oder, wenn diese fehlen, versuchen, von einem Kristallsplitterchen ein Seemannsches³⁾ vollständiges Spektraldiagramm nach der Drehkristallmethode zu entwerfen. Beides ist in diesem Falle unmöglich,

¹⁾ Bain, Chem. and Metall. Engineering **28**, 21, 63, 1923.

²⁾ Hadding, ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.

³⁾ Seemann, Phys. ZS. **20**, 169, 1919.

da wir ein mikrokristallinisches Gefüge zu untersuchen haben. Bei nicht regulären Verbindungen ist daher nur der qualitative Befund angegeben.

Resultate:

1. Cu_2Zn_3

J	$\sin \vartheta/2$	hkl	J	$\sin \vartheta/2$	hkl
m	0,339	111	st	0,719	321
st	0,386	200	ss	0,758	400
m	0,542	220	m	0,853	420
s	0,637	311	st	0,960	422
st	0,655	222	st	0,962	430
ss	0,691	320			

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0368 (h^2 + k^2 + l^2) \quad V = 65,0 \text{ \AA}^3 \quad D = 8,17$$

$$a = 4,01 \text{ \AA}^1) \quad M = 325,25 \quad n = 1$$

2. Mischkristall mit 96,3 Gew.-Proz. Mg_4Al_3 + 3,7 Gew.-Proz. Al.

J	$\sin \vartheta/2$	hkl	J	$\sin \vartheta/2$	hkl
m	0,294	111	st	0,557	222
st	0,311	200	m	0,638	400
s	0,363	210	st	0,698	313
m	0,396	112	m	0,793	422
m	0,485	212	s	0,888	521
s	0,510	103	s	0,895	433

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,026 (h^2 + k^2 + l^2) \quad V = 111,0 \text{ \AA}^3 \quad D = 2,62$$

$$a = 4,80 \text{ \AA} \quad M = 178,3 \quad n = 1$$

Für beide Verbindungen ist der Typus des flächenzentrierten Gitters vorherrschend. Es reflektieren jedoch auch Netzebenen, in deren Indizestriplets nebeneinander sowohl gerade als auch ungerade Zahlen vorkommen.

3. NiAl Diese Verbindung zeichnet sich dadurch aus, daß ihr Schmelzpunkt höher liegt als der ihrer Komponenten.

J	$\sin \vartheta/2$	hkl	J	$\sin \vartheta/2$	hkl
m	0,270	100	st	0,672	211
st	0,396	110	st	0,773	220
s	0,475	111	st	0,853	310
m	0,553	200	m	0,930	222

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0750 (h^2 + k^2 + l^2) \quad V = 22,5 \text{ \AA}^3 \quad M = 85,78$$

$$a = 2,82 \text{ \AA} \quad D = 6,25 \quad n = 1$$

¹⁾ a = Kante des Elementarwürfels, V = Volumen desselben, n = Anzahl der Moleküle, bzw. bei Elementen der Atome darin, M = Molekulargewicht, D = berechnete Dichte.

Jedes der beiden Atome der Verbindung bildet für sich ein einfaches kubisches Gitter. Diese sind um $1_2 1_2 1_2$ gegeneinander verschoben, so daß der Gittertypus der Verbindung dem CsJ entspricht. Die Ni-Atome dieses Gitters besetzen etwa die Endpunkte, die Al-Atome die Raummitten des Würfels. Das durch diese Atomanordnung aus dem Strukturfaktor berechnete Intensitätsverhältnis der einzelnen Ordnungen der 100-, 110- und 111-Ebenen stimmt mit dem beobachteten überein. Der kürzeste Abstand Ni—Al beträgt 2,44 Å.

4. Cu Al₂ und Cu Al. Beide Verbindungen kristallisieren nicht regulär, sondern wahrscheinlich tetragonal oder hexagonal.

5. Cu₃ Al.

J	$\sin \vartheta/2$	hkl	J	$\sin \vartheta/2$	hkl
s	0,354	β -Linie	m	0,718	311
st	0,392	111	s	0,749	222
m	0,440	200	m	0,913	331
m	0,619	220	m	0,934	400

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0495 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 3,47 \text{ Å}$$

$$V = 42,0 \text{ Å}^3$$

Wir haben hier das reine flächenzentrierte Gitter des Cu oder Al vor uns. Für $M = 217,8$ ergibt sich ein Molekül im Elementarparallelepiped. Dann müßten aber bei einer symmetrischen Atomanordnung neue Maxima auftreten. Denn für ein Molekül der Verbindung Cu₃Al im flächenzentrierten kubischen vierfach primitiven Elementarparallelepiped wäre die einzig mögliche Atomanordnung die, daß die Eckpunkte des Würfels von den Al-Atomen, die Flächenmitten von den Cu-Atomen eingenommen werden. Dann müßten die ersten fünf Ordnungen der Reflexion an der (100)-Fläche folgende relativen Intensitäten aufweisen:

$$J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 = 100 : 87,5 : 7 : 12,5 : 1.$$

Für die (110)- und (111)-Ebenen wäre der normale Intensitätsabfall wie bei dem flächenzentrierten Cu- oder Al-Gitter zu erwarten. Mit diesen aus dem Strukturfaktor für die angenommene Atomanordnung berechneten Reflexionsmaxima an der Würfelfläche sind jedoch die tatsächlich auftretenden Maxima nicht im Einklang.

Eine bessere Übereinstimmung erzielen wir mit der Annahme, daß ein Mischkristall von 75 Mol.-Proz. Cu und 25 Mol.-Proz. Al vorliegt, dessen eine Atomart die andere nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen ersetzt. Da Cu und Al den gleichen Raumgittertypus aufweisen, müssen wir bei wenig veränderter Gitterkonstante auch in einem

Mischkristall mit statistischer Verteilung beider Atomarten das Gitter wiederfinden. Allerdings sollte sich dann die Gitterkonstante auf einem, dem Mengenverhältnis beider Komponenten entsprechenden Mittelwert einstellen¹⁾. In unserem Fall ist sie jedoch kleiner, als jene beider Bestandteile ($\text{Al}:a = 4,07 \text{ \AA}$, $\text{Cu}:a = 3,68 \text{ \AA}$). Für ein mittleres Atomgewicht von 54,4 ergibt sich für vier Atome im Elementarkörper $D = 8,52$.

6. Ni_6W . Diese Legierung wurde in dem entsprechenden Mengenverhältnis aus den Bestandteilen hergestellt und im Wasserstoffstrom geschmolzen. Sie war vollkommen unmagnetisch, im Gegensatz zu dem ungeschmolzenen, gesinterten Gemisch.

J	$\sin \vartheta/2$	hkl	J	$\sin \vartheta/2$	hkl
m	0,888	111	ss	0,752	222
m	0,444	200	st	0,950	331
m	0,620	220	st	0,970	420
st	0,722	311			

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,050 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 3,68 \text{ \AA}$$

$$V = 42 \text{ \AA}^3$$

Da das primitive Elementarparallelepiped mindestens ein Molekül enthalten muß, ergäbe sich für ein Molekulargewicht $\text{Ni}_6\text{W} = 536$ eine berechnete Dichte von 21,0, was mit direkten Messungen im Widerspruch steht. Da der Gittertypus jener des flächenzentrierten Nickels ist ($\text{Ni}:a = 3,54 \text{ \AA}$), sind wir wie oben, eher berechtigt, auf einen Mischkristall zu schließen als auf eine Verbindung. Für ein mittleres Atomgewicht von 76,7 ist für vier Atome $D = 11,94$.

7. Eine Legierung W-Ni mit 6 Proz. Ni zeigte das typische reguläre raumzentrierte Wolframgitter ($a = 3,18 \text{ \AA}$).

Wir können daher in diesen beiden Fällen (6. und 7.) Mischkristallbildung unter Substitution einer Atomart durch die zweite im Gitter der im größeren Mengenverhältnis vorkommenden annehmen. Eine Verbindung Ni_6W mit symmetrischer Atomanordnung ist im Röntgenogramm nicht nachweisbar.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß die allgemeine Regel von Bain über die Beziehung zwischen Symmetrie der Verbindung und ihrer Komponenten keine allgemeine Gültigkeit zu haben scheint. Die Cu_2Zn_3 - und Mg_4Al_3 -Verbindungen sind regulär, während in beiden eine Komponente (Zn und Mg) hexagonale Symmetrie besitzt. Andererseits weichen die CuAl_2 - und CuAl -Verbindungen von dem

¹⁾ Vegard, ZS. f. Phys. 5, 17, 1921.

regulären flächenzentrierten Gitter ihrer beiden Bestandteile gänzlich ab. NiAl besitzt ein einfaches kubisches Gitter vom CsJ-Typus, während beide Elemente kubisch flächenzentriert kristallisieren. Bei Cu_3Al und Ni_6W ergeben sich aus dem Röntgenogramm keinerlei Anhaltspunkte für die symmetrische Atomanordnung einer Verbindung. Die Auffassung dieser Legierungen als Mischkristalle ergibt eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Daß Cu_2Zn_3 , Mg_4Al_3 NiAl als Verbindungen mit symmetrischer Atomanordnung aufzufassen sind, zeigt das Auftreten neuer Linien, welche die einfachen Gitter der Elemente nicht aufweisen.

Die Metallverbindungen bilden, soweit sie überhaupt existieren¹⁾, sehr kleine Elementarparallelepipede mit nur einem Molekül darin. Es wurden bisher nur bei den NH_4 - und Cs-Halogeniden Verbindungen von höherem Symmetriegrad mit monomolekularen primitiven Elementarparallelepipeden festgestellt. Manche Verbindungsgruppen kristallisieren im Gegenteil mit unsymmetrischen Molekülen in hochsymmetrischen Systemen, indem sie durch Anhäufung ihrer symmetrielosen Molekülkomplexe im Elementarkörper die Bedingungen für hohe Symmetrie schaffen. Das ist z. B. bei den höher molekularen geraden Fettsäuren der Fall, wo aus 72 symmetrielosen Kohlenstoffketten ein hexagonales Elementarparallelepiped gebildet wird²⁾. Die Fähigkeit, unter vollkommener Nutzung der Eigensymmetrie das kleinste primitive Elementarparallelepiped zu bilden, scheint also die Metallverbindungen vor den anderen chemischen Verbindungen auszuzeichnen.

Als Anhang seien noch die Resultate von Metallen mitgeteilt, deren Raumgitter bisher noch nicht bekannt waren. Ta ist raumzentriert regulär, $a = 3,32 \text{ \AA}$, $D = 16,3$. Tl besitzt ein allseitig flächenzentriertes tetragonales Gitter, $a = 4,75 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$, $D = 11,02$.

Von Mn und U konnte das Röntgenogramm noch nicht eindeutig berechnet werden. Beide sind jedenfalls nicht regulär.

Berlin, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

¹⁾ Wir fassen eine Legierung im stöchiometrischen Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten als Verbindung auf, wenn das Zustandsdiagramm bestimmte Aussagen über deren thermische Eigenschaften macht. Dabei mag hingewiesen werden, daß die Maxima der Zustandsdiagramme, aus welchen die Verbindungen Cu_3Al (Tammann, Lehrbuch der Metallographie) und Ni_6W (Vogel, ZS. anorg. Chem. **116**, 231, 1921) gefolgert wurden, äußerst flach sind.

²⁾ Becker und Jancke, ZS. phys. Chem. **99**, 242, 269, 1921.

Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen.

Von B. Gudden und R. Pohl in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1923.)

§ 1. Unter lichtelektrischer Wirkung versteht man allgemein die Abspaltung von Elektronen durch Licht beliebiger Frequenz. Sie kann im Innern gut oder mäßig isolierender Kristalle im elektrischen Felde sowohl zu einer „Polarisation des Dielektrikums“ wie auch zu einer „lichtelektrischen Leitung“ führen. Das Wort Polarisation ist dabei in ziemlich weitgehendem Sinne gebraucht; entweder nur Trennung der ungleichnamigen Ladungen um molekulare Strecken oder auch um größere Verschiebungswege in Inhomogenitäten oder Kristallspalten.

Im Röntgenlicht tritt im Innern aller Isolatoren lichtelektrische Wirkung auf. Als untersuchte Beispiele nennen wir: Quarz¹⁾, Kalkspat²⁾, Steinsalz, Flußspat, Sylvin³⁾ und Paraffin.

Bei der lichtelektrischen Wirkung, die sichtbares und ultraviolette Licht im Innern kristalliner Nichtleiter hervorruft, müssen wir, wenigstens zurzeit, zwei verschiedene Gruppen auseinanderhalten⁴⁾.

Gruppe 1: Kristalle, deren Dispersion auf eine hohe Verschieblichkeit der Elektronen schließen läßt⁵⁾. Als grober Anhaltspunkt genügt ein optischer Brechungsindex, der im Durchlässigkeitsgebiet größer als zwei ist. Je nach dem Ort der Lichtabsorption sind zwei Untergruppen zu unterscheiden:

a) Kristalle, in denen die wirksame Lichtabsorption im Grundmaterial allein stattfindet. Beispiele: Diamant, Zinkblende, Schwefel, Selen, Jodsilber, Bleicarbonat, Anthracen usw.

b) Kristalle, in deren Innern die wirksame Lichtabsorption sowohl am Grundmaterial wie auch an Beimengungen erfolgt. Z. B. Erdalkali- und Zinksulfide mit eingesprengten Phosphoreszenzzentren⁶⁾.

¹⁾ A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **20**, 964, 1906.

²⁾ W. C. Röntgen, Sitzungsber. bayer. Akad. Heft 1, 1907, math.-phys. Kl.

³⁾ W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.

⁴⁾ Das tun wir im Gegensatz zu der jüngst von P. Pringsheim in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften, Springer 1922“ veröffentlichten zusammenfassenden Darstellung. Diese und freundliche mündliche Anregungen P. Pringsheims haben uns überdies veranlaßt, im folgenden unsere Auffassungen etwas ausführlicher als bisher darzulegen.

⁵⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **5**, 176, 1921; Phys. ZS. **22**, 529, 1921.

⁶⁾ Ein Phosphoreszenzzentrum ist unseres Erachtens ein Mikrokristallgebiet, das dadurch verändert ist, daß ein Metallatom der Grundsubstanz, z. B. Zn, durch

Gruppe 2: Kristalle, in deren Innern nur dann lichtelektrische Wirkung auftritt, wenn kolloidale Beimengungen vorhanden sind oder durch äußere Eingriffe einzelne Moleküle oder Molekülgruppen „angeregt“ worden sind. Zwischen der Anregung einzelner Moleküle und dem Auftreten ultramikroskopisch sichtbarer kolloidaler Inhomogenitäten oder Abscheidungen scheinen alle Übergänge vorzukommen. Beispiele sind: blauer und grüner Flußspat, Quarz als gelber Citrin und violetter Amethyst¹⁾. Steinsalz additiv durch Na-Dampf oder subtraktiv elektrolytisch¹⁾ gefärbt. Weiter Steinsalz und Sylvin, wenn sie der Einwirkung von Röntgenlicht oder Radiumstrahlen ausgesetzt waren, gleichgültig ob diese Einwirkung bis zur sichtbaren Verfärbung geführt hat oder nicht²⁾.

§ 2. Man untersucht die lichtelektrische Wirkung im Innern fester Körper mit einem elektrischen Kreis, wie er schematisch in Fig. 1³⁾ dargestellt ist. Man beobachtet entweder mit kurzen Belichtungszeiten und Stoßausschlägen des Strommessers, oder mit Dauerbelichtung und Dauerausschlägen. In beiden Fällen kann man nicht ohne weiteres angeben, ob es sich um Polarisation mit Influenzwirkung auf die Elektroden, oder um lichtelektrische Leitung, oder um beides handelt.

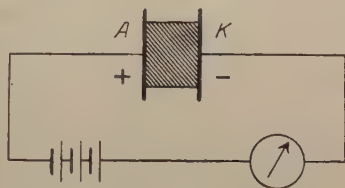


Fig. 1.

Was uns das Stoßgalvanometer in Fig. 1 bei der üblichen Beobachtung anzeigt, ist das Produkt $N\varepsilon \frac{x_+ + x_-}{d}$ ⁴⁾. Dabei bedeutet N die Zahl der vom Licht im Kristall gebildeten Trägerpaare mit den Elementarladungen ε .

x_- der Weg der negativen ε } im Kristall.
 x_+ der Weg der positiven ε }
 d die Länge des Kristalles (Elektrodenabstand).

ein Atom des wirksamen Metalls, z. B. Cu, ersetzt ist. Der Bereich, in dem dadurch das Gitter gestört ist, entspricht unseres Erachtens dem, was Lenard Größe des Phosphoreszenzzentrums nennt.

¹⁾ Messungen werden später veröffentlicht werden.

²⁾ W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.

³⁾ Sinngemäß auf elektrometrische Messung zu übertragen.

⁴⁾ Herleitung: Es ist $N = fdn$, falls n Trägerpaare im cm^3 gebildet werden und der Kristallquerschnitt f ist. Der Trennung der Ladungen um den Weg $(x_+ + x_-)$ entspricht eine vom Galvanometer als Elektrizitätsmenge gemessene Verschiebung $n\varepsilon f(x_+ + x_-)$ oder gleich $\frac{N}{fd} \cdot \varepsilon f(x_+ + x_-)$.

Ohne Kenntnis der Wege x_+ und x_- kann man demnach nicht die Entscheidung zwischen Polarisation des Dielektrikums und lichtelektrischer Leitung treffen.

Die lichtelektrische Wirkung bietet im allgemeinen das Bild einer verwickelten, sehr zusammengesetzten Erscheinung. Die „Ströme“, die man bei und vor allem auch nach der Belichtung beobachtet, sind das Ergebnis einer Reihe verschiedener Vorgänge, die zeitlich und ursächlich aufeinander folgen.

Infolgedessen kann man auch keineswegs in jedem Einzelfalle unterscheiden, wie groß die Verschiebungswege x_+ und x_- der Ladungen sind, ob Polarisation oder Leitung vorliegt. Nur für eine Gruppe der Körper, nämlich die unter 1. genannten, läßt sich unseres Erachtens heute mit Sicherheit angeben, daß wirkliche lichtelektrische Leitung stattfindet.

Für diese unter 1. genannten Körper haben wir vor zwei Jahren gezeigt, daß man den gesamten lichtelektrischen Strom durch geeignete Kunstgriffe¹⁾ in zwei Anteile zerlegen kann.

1. Den primären Strom I_p , der eine reine, trägheitslos einsetzende Elektronenwanderung zur Anode darstellt.

2. Den sekundären Strom I_s , mit dem wir vorläufig alle die Elektrizitätsbewegungen zusammenfassen, die sich infolge der Abwanderung der primären Träger herausbilden.

Der Primärstrom I_p ist der Energie des absorbierten Lichtes proportional. Er läßt sich bei einer gewissen Feldstärke sättigen. Diese Feldstärke hängt, roh gesagt, vom optischen Brechungsindex ab. Die Beispiele für Energieproportionalität und Sättigung sind inzwischen durch viele Beobachtungen vermehrt worden.

Der primäre lichtelektrische Strom I_p stellt, wie erwähnt, nach unserer Auffassung einen Fall wirklicher, und zwar sehr einfacher lichtelektrischer Leitung dar. Es wandern Elektronen von ihrem Ursprungsort durch das Kristallgitter hindurch bis zur Anode. Als Stütze dieser Auffassung haben wir früher auf zwei Tatsachen hingewiesen²⁾:

1. Das Auftreten positiver Raumladungen in reinen Kristallen, wenn ein lichtelektrischer Primärstrom fließt.

2. Den Einfluß eines Leitungshindernisses, wenn es im Wege der Elektronen von einem belichteten Kristallteil zur Anode liegt.

¹⁾ Beschränkung der Beobachtung auf sehr kleine Zeiten und sehr geringe Lichtdichten. ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.

²⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **7**, 65, 1921.

Als weiteren Beweis möchten wir heute die von uns mehrfach betonte Tatsache anführen, daß die im lichtelektrischen Primärstrom I_p gemessenen Elektronenzahlen mit guter Näherung dem Quantenäquivalent entsprechen¹⁾. Wir führen das im folgenden näher aus, insbesondere, weil wir im Anschluß daran einige nähere Aussagen über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitung machen können.

§ 3. Ein Kristall werde im Längsfeld zwischen durchsichtigen Elektroden A und K bestrahlt²⁾. Der Kristall sei ein sehr vollkommener Isolator. Das Licht durchsetze ihn bei schwacher Absorption in seiner ganzen Dicke. Jedes Plancksche Energiequantum $h\nu$ gebe ein Elektron. Oder die geschluckte Lichtenergie Q lasse als Quantenäquivalent $N = \frac{Q}{h\nu}$ Elektronen erwarten. Gibt uns dann das Galvanometer in Fig. 1 diese Zahl durch den Sättigungsstrom?

Eine einfache Überlegung zeigt, daß wir als Folge der Elektronenabwanderung nur $N/2$, die Hälfte des Quantenäquivalents beobachten können. Denn die in gleichförmiger Verteilung im Kristall abgespaltenen Elektronen (Punkte in Fig. 2) legen im Mittel nur den

Weg $x_- = \frac{d}{2}$ in Gleichung (1)

zurück, während im Isolator $x_+ = 0$ zu setzen ist.

Das volle Quantenäquivalent ist nur zu erhalten, wenn sich im Innern des isolierenden Kristalls (Gegensatz: Elektrodengrenzfläche) keine positive Ladung ausbilden kann. Das kann im Prinzip auf zwei Wegen verhindert werden:

Erstens durch Neutralisation der positiven Restatome, indem unmittelbar von der Kathode Elektronen nachgeliefert werden, so daß zu jeder Abspaltung eines Elektrons nunmehr ein Gesamtweg $x_+ + (d - x_-) = d$ gehört.

Zweitens und leichter vorzustellen, durch Verlagerung des Ortes der übrig gebliebenen positiven Ladungen bis zur Kathode, so daß im Mittel x_+ statt Null auch $d/2$ wird.

Erfahrungsgemäß kann man nun diese Raumladungen durch geeignete Bestrahlung mit Licht nach Abschaltung des äußeren Feldes

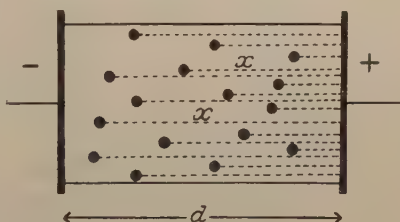


Fig. 2.

¹⁾ B. Güdden u. R. Pohl, Phys. ZS. 22, 529, 1921.

²⁾ Das Längsfeld hat vor dem Quersfeld den Vorteil, weniger Störungen durch Oberflächenleitung zuzulassen.

beseitigen. Wir haben von dieser Tatsache in allen unseren Arbeiten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen dauernd Gebrauch gemacht. Je nach dem Kristallmaterial erwies sich dazu Licht verschiedener Wellenbereiche, meist lange Wellen, geeignet. Wir behandeln die Einzelheiten demnächst gesondert.

§ 4. Die in § 3 skizzierte Vorstellung erschließt uns das Verständnis einer Reihe seit langem gemachter Beobachtungen und erlaubt Voraussagen, die sich experimentell in vollem Umfange bestätigen lassen.

Wir belichten einen reinen Diamanten mit einer Wellenlänge, z. B. $\lambda = 313 \text{ m}\mu$, die in allen Schichten zu merklich gleichem Betrage absorbiert wird. Lichtenergie und Spannung sind so gewählt, daß

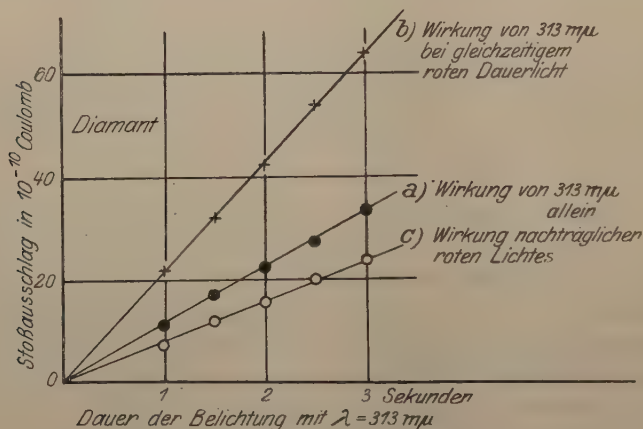


Fig. 3.

Diamant 1 mm dick, 3 mm² belichtete Fläche, Spannung 1200 Volt;
Energiedichte von $\lambda = 313 \text{ m}\mu$: $2,16 \cdot 10^{-6} \text{ cal/sec. cm}^2$.

wir praktisch gesättigten Primärstrom frei von Sekundärstrom haben. Wir erhalten dann durch Messung mit verschiedenen Belichtungszeiten 0,017 Coulomb/cal auffallender Lichtenergie, wie die Gerade *a* in Fig. 3 zeigt. Jetzt wird die Messung wiederholt, während dauernd rotes Licht¹⁾ mit einer Energie von $5 \cdot 10^{-2} \text{ cal/sec. cm}^2$ auf dem Diamanten liegt und die Bildung positiver Raumladungen verhindert. Infolgedessen erhalten wir jetzt für $\lambda = 313 \text{ m}\mu$ nahezu die doppelte Ausbeute, nämlich 0,033 Coul. für die Kalorie auffallender Lichtenergie: Gerade *b* in Fig. 3.

¹⁾ Das rote Licht macht für sich allein einen Primärstrom von etwa 10^{-10} Amp., der den Nullpunkt des Stoßgalvanometers dementsprechend verlagert.

Ohne Mitwirkung der roten Dauerbeleuchtung vermögen sich also beim Diamanten die positiven Restladungen nicht merklich zur Kathode hin zu verlagern.

Infolgedessen besteht die Aussicht, diese Ladungen nachträglich zu fassen, wenn man nach Abschaltung des Meßlichtes eine intensive Rotbeleuchtung unter Beibehaltung des gleichen Feldes anwendet. Das gelingt in der Tat.

Man beobachtet (selbstredend nach Abzug des Primärstromes des roten Lichtes selbst) eine Elektrizitätsmenge, die nahezu dem im Galvanometerausgang fehlenden Betrag der Elementarladungen entspricht. Gerade *c* in Fig. 3; die Summe von *a* und *c* ergibt etwa 90 Proz. von *b*.

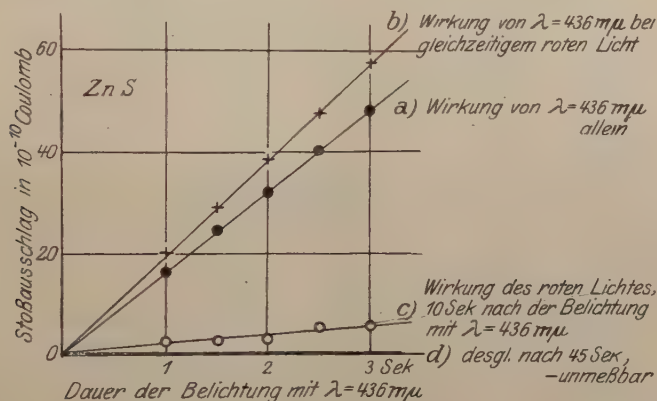


Fig. 4.

Zinkblende 1,2 mm dick, 25 mm² belichtete Fläche, Spannung 950 Volt;
Energiedichte von 436 m μ : 600 · 10⁻¹⁰ cal/sec. cm², des roten Lichtes:
4 · 10⁻⁴ cal/sec. cm².

§ 5. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zinksulfid, nur mit dem quantitativen Unterschied, daß hier eine spontane Verlagerung der positiven Restladungen zur Kathodengrenze hinzukommt.

So mißt man bei der 20 Sekunden betragenden Schwingungsdauer unseres Stoßgalvanometers schon ohne gleichzeitige Verlagerung durch langwelliges Licht bereits rund 80 Proz. der vom Licht abgespaltenen Elektronen. Die Mitwirkung langwelliges Lichtes bringt nur noch die fehlenden 20 Proz. Man vergleiche die Fig. 4.

Dementsprechend erhält man auch nachträglich nur noch eine geringe Elektrizitätsmenge, wenn man nach Schluß der Belichtung eine Rotbeleuchtung unter Beibehaltung des gleichen Feldes anwendet. Vergleiche Fig. 4 Gerade *c*. Nach Verlauf von rund 40 Sekunden

ist die Verlagerung vollständig (vgl. Gerade *d*, unmittelbar über der Abszisse).

§ 6. Die bisherigen Ausführungen zeigen, daß die Elektronen sowohl wie die positiven Restladungen sich mindestens bis an die Grenze zwischen Kristall und Elektrode verschoben haben, wenn uns das Galvanometer die als Quantenäquivalent berechnete Elektronenzahl liefert. Sie entscheiden noch nicht, ob die Ladungen eines oder beider Vorzeichen den Kristall verlassen haben. Diese Frage wird erst durch die folgenden Beobachtungen beantwortet:

Wir haben bereits früher für Zinkblende beschrieben, daß als Folge eines Primärstromes nach Abschaltung des äußeren

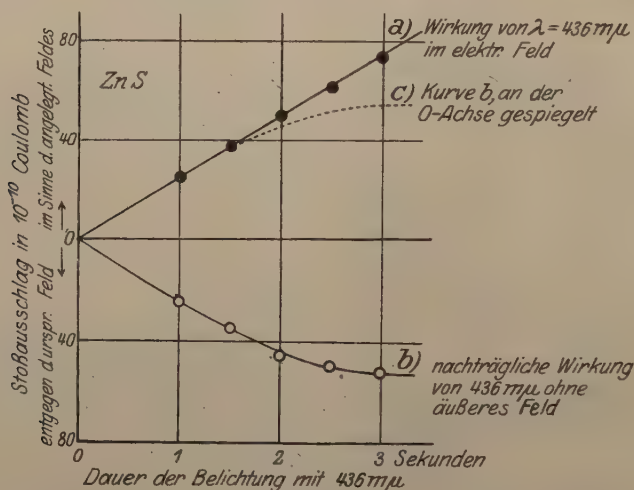


Fig. 5.

Zinkblende 1,2 mm dick, 25 mm² belichtete Fläche, Spannung 1000 Volt;
Energiedichte von 436 mμ: $600 \cdot 10^{-10}$ cal/sec. cm².

Feldes bei erneuter Belichtung mit der gleichen Wellenlänge ein Strom in umgekehrter Richtung fließt¹⁾.

Eine neuere quantitative Beobachtung gibt die Fig. 5. Man ersieht aus ihr, daß die Bewegung kleiner Elektrizitätsmengen im Primärstrom völlig reversibel ist. Im Beispiel der Fig. 5 bis zur Verschiebung von $40 \cdot 10^{-10}$ Coulomb bei 25 qmm Fläche. Erst von diesem Betrage an tritt eine irreversible Elektrizitätsbewegung hinzu.

Der reversible Teil kommt folgendermaßen zustande:

Nach Abschaltung des Lichtes und des äußeren Feldes bleibt je eine Doppelschicht zwischen Kristalloberfläche und Elektrode und

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 7, 65, 1921.

infolgedessen, und das ist das Wesentliche, im Innern des Kristalls ein dem ursprünglichen entgegengerichtetes Feld, vgl. Fig. 6.

Erfolgt jetzt die Belichtung ohne äußeres Feld, so fließt so lange im Kristallinnern infolge des inneren Feldes ein lichtelektrischer Primärstrom, bis an der Anode die Elektronen durch verlagerte positive Restladungen und an der Kathode die Restladungen durch

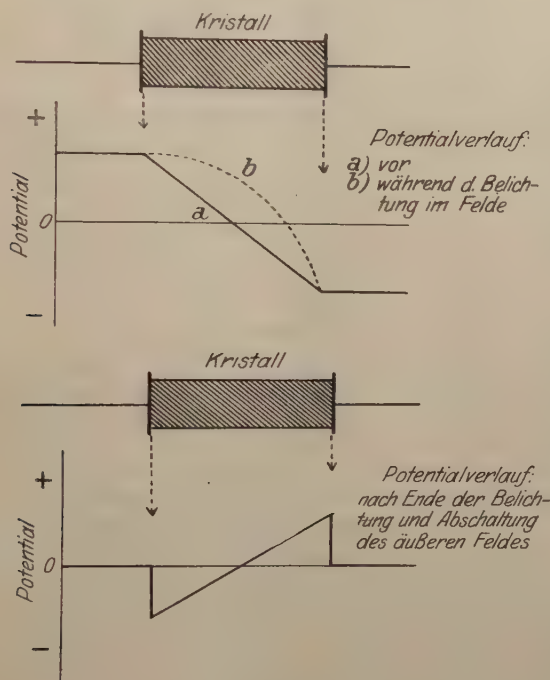


Fig. 6.

Elektronen völlig neutralisiert sind. Dem entspricht eine etwa exponentielle Abnahme des ohne äußeres Feld fließenden Stromes, wie er in Fig. 7 ersichtlich ist¹⁾.

Leider ist es für uns zurzeit aussichtslos, den entsprechenden Versuch am Diamanten quantitativ zu machen. Unsere Kristalle (maximal 3 mm²) sind so klein, daß der in Analogie zur Zinkblende zu erwartende reversible Strom innerhalb der galvanometrischen Meßgenauigkeit liegt.

¹⁾ Auch diese inneren Felder haben wir stets nach jeder Messung durch längere Belichtung ohne Feld zerstört, um für jeden Meßpunkt gleiche Anfangsbedingungen zu haben.

Der irreversible Teil der Elektrizitätsbewegung beweist, daß ein Übertritt der Elektronen an den Elektroden erfolgt, sobald die Flächendichte der Ladungen an der Elektrode den Grenzwert von etwa $180 \cdot 10^{-10}$ Coulomb/cm² übersteigt. Oder der Durchbruch zur

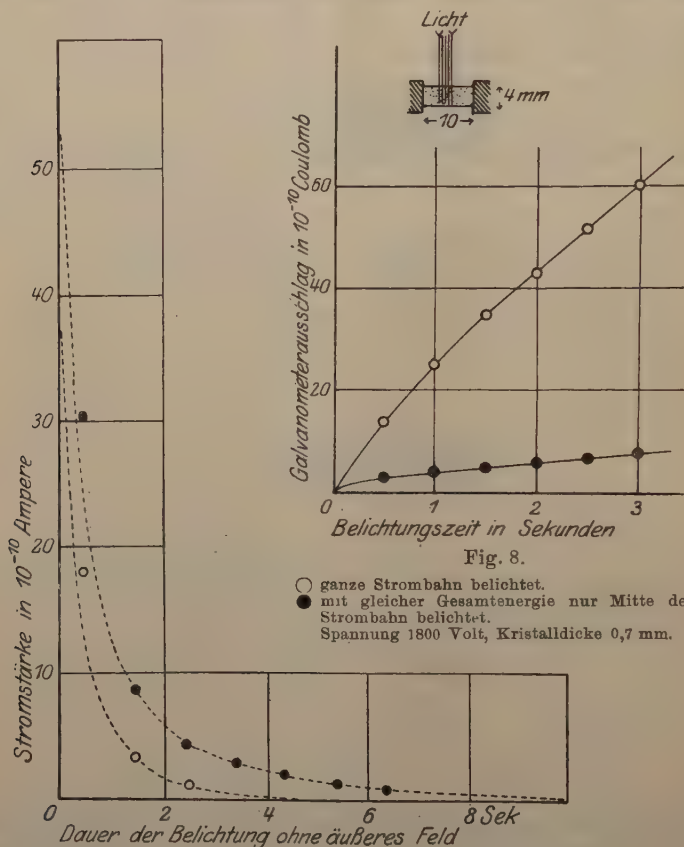


Fig. 8.

○ ganze Strombahn belichtet.
 ● mit gleicher Gesamtenergie nur Mitte der Strombahn belichtet.
 Spannung 1800 Volt, Kristalldicke 0,7 mm.

Fig. 7.

Die eingezeichneten Punkte geben die bei aufeinanderfolgenden Belichtungen von je einer Sekunde Dauer mit $436 m\mu$ (Energiedichte = $4 \cdot 10^{-6}$ cal/sec. cm²) rückwärts fließenden Elektrizitätsmengen. — Die vorausgegangene Belichtung mit $436 m\mu$ im Felde hat bei ○ 1 Sek., bei ● 3 Sek. gedauert.

Elektrode erfolgt, sobald auf rund 10^4 ZnS-Moleküle ein Elementarquantum im Überschuß kommt¹⁾.

¹⁾ Die Angabe bezieht sich auf Wasserelektroden und setzt vorausgegangene Elektrizitätsübergänge voraus. Ob es sich um eine Materialkonstante handelt, kann noch nicht gesagt werden.

W. Schottky¹⁾ hat kürzlich für metallische Leiter sehr überzeugend dargestellt, daß ein Übergang an der Grenzfläche erst bei einer kritischen Ladungsdichte erfolgt. Der Fall unserer lichtelektrisch leitenden Kristalle scheint völlig analog zu liegen.

Auch hier ist es natürlich nicht gesagt, daß der Durchbruch an beiden Grenzflächen bei gleicher Ladungsdichte erfolgen muß. Wir gelangen so zu einer ungezwungenen Erklärung der an lichtelektrisch leitenden Kristallen beobachteten Gleichrichterwirkung bei unsymmetrischer Belichtung.

Auch hoffen wir, demnächst einmal näher ausführen zu können, wie der Durchbruch der Ladungen an beiden Elektroden die Kette der Vorgänge auslöst, die wir, man vergleiche § 2, zunächst als Sekundärstrom I_s beiseite gelassen haben.

§ 7. Zusammenfassend glauben wir über den Mechanismus des primären lichtelektrischen Stromes in einheitlichen reinen Kristallen der Gruppe 1a nunmehr folgendes sagen zu können²⁾:

1. Die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen wandern rasch bis zur Anode, vielleicht von Atom zu Atom weiterspringend.

2. Die Stellen positiver Restladungen verlagern sich allmählich im elektrischen Felde unter Wirkung der Wärmeschwingungen oder langwelligen Lichtes bis zur Kathode.

Die zur Verlagerung erforderliche Zeit ist beim Diamanten groß (Stunden), bei der Zinkblende klein (Sekunden).

3. Die an den Elektrodenflächen gebildeten Doppelschichten halten sich auch ohne äußeres Feld im Dunkeln viele Stunden lang. Sie verschwinden bei Belichtung, infolge eines in ihrem inneren Feld in umgekehrter Richtung fließenden lichtelektrischen Primärstromes.

4. Ladungsaustritt an der Anode bzw. Eintritt an der Kathode erfolgt erst nach Überschreitung einer gewissen Ladungsflächendichte.

§ 8. Das in § 7 zusammenfassend Gesagte bezog sich auf einheitliche „reine Kristalle“. „Reiner Kristall“ ist selbstverständlich ein relativer Begriff. Gitterfremde Atome sind in jedem Kristall vorhanden. Wir verstehen unter „reinen Kristallen“ solche, in denen die gitterfremden Atome weder einen merklichen Bruchteil des Lichtes selbst schlucken noch auf die Weiterleitung der Träger einen nach-

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

²⁾ Diese Angaben stützen sich zwar vorläufig nur auf quantitative Messungen an Diamant und Zinkblende, stehen aber in qualitativer guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Zinnober, Cerussit, Senarmontit, so daß wir sie ohne Bedenken verallgemeinern möchten.

weisbaren Einfluß haben. Wesentlich andere Erscheinungen zeigen „unreine Kristalle“. Es kann bis zu folgenden Abweichungen kommen:

a) Es gelingt keine Zerlegung in Primär- und Sekundärstrom, insbesondere fehlen die typischen Sekundärstrom-Erscheinungen.

b) Der „Strom“ nimmt zeitlich ab und wächst langsamer als die auffallende Lichtenergie.

c) Der „Strom“ läßt sich mit wachsender Spannung nur schwer oder gar nicht sättigen.

d) Die „Ausbeute“ bleibt um Größenordnungen hinter dem Quantenäquivalent zurück.

e) Es läßt sich keine positive Raumladung nachweisen.

f) Bei Teilbelichtung findet man kein Additionsgesetz.

Diese Abweichungen treten in verschiedenem Betrage auf, meist mit dem Gehalt an Beimengungen zunehmend. Es genügen dabei erfahrungsgemäß im chemisch-analytischen Sinne geringfügige Verunreinigungen von Bruchteilen eines Prozentes. In der Lichtabsorption können sie sich zuweilen der Beobachtung entziehen, wenn sie eine kurzwelligere Absorption haben als das Grundmaterial.

Sämtliche Abweichungen lassen sich durch die eine einzige Annahme erklären, daß die eingesprengten Fremdatome die Weiterleitung der abgespaltenen Träger verhindern. Sie können dabei entweder als Elektronenfänger wirken oder als Unterbrechung einer Weiterleitungskette. Ihre Wirkung ist dann stets eine Verkleinerung der Verschiebungswege x .

In der Tat genügen nach einer Überschlagsrechnung beispielsweise in einem Diamantwürfel von 3 mm Kantenlänge, d. h. mit rund $8 \cdot 10^{21}$ Atomen bereits $4 \cdot 10^{14}$ gitterfremde Atome, also eine Verunreinigung von $5 \cdot 10^{-6}$ Proz., um den mittleren Verschiebungsweg auf $\frac{1}{2}$ herabzudrücken. $6 \cdot 10^{-4}$ vermindern ihn bereits auf $\frac{1}{250}$. (Wenn auch der hier angenommene Grenzfall, daß ein solches gitterfremdes Atom überhaupt nicht umgangen werden kann, nicht zutreffen wird, so scheint doch die gefundene Größenordnung der Herabsetzung der Ausbeute durch Beimengungen der Wirklichkeit nahezukommen.)

Schon bei einer Verkleinerung des mittleren Verschiebungsweges auf $\frac{1}{10}$ der Kristalldicke ist es verständlich, daß der Nachweis positiver Raumladungen unmöglich wird: nach außen wirkt solcher Kristall neutral (zu e).

Ein Sekundärstrom fehlt, weil ein solcher Leitungsvorgänge durch den ganzen Kristall voraussetzt (zu a). Die vom Licht abgespaltenen Elektronen werden nur noch zu einem Bruchteil vom Galvano-

meter gezählt (zu d). Energieproportionalität und Sättigung können dabei noch erhalten sein¹⁾.

Infolge des Verbleibens beider Ladungen im Kristallinnern tritt eine „Polarisation“ ein, die weiteren Ladungsverschiebungen entgegenwirkt, und diese Gegenwirkung ist um so kräftiger, je größer die wirkende Lichtenergie ist (zu b). Diese muß ohnehin schon, um noch meßbare „Ströme“ trotz der kleinen Verschiebungswege zu erhalten, viel größer gewählt werden als bei reinen Kristallen.

Wird nur ein Teil der Strombahn belichtet, so macht sich, infolge einer Änderung der Feldverteilung infolge der ausschließlich auf diesen Streifen beschränkten Polarisation, diese Schwächung des „Stromes“ so stark bemerkbar, daß man nicht mehr ohne andere Kenntnisse schließen könnte, daß die bei Belichtung der ganzen Strombahn beachtete Elektrizitätsbewegung sich additiv aus den bei Teilbelichtungen gemessenen zusammensetzt. [Ein Beispiel bringt Fig. 8; die optische Absorptionskante dieser Zinkblende liegt bei $358\text{ m}\mu$ in 0,7 mm dicker Schicht, sie ist also vom mineralogischen Standpunkt aus nicht verunreinigt (zu f)].

Schließlich wird das Wachsen des „Stromes“ auch oberhalb der für den reinen Kristall kennzeichnenden Feldstärke verständlich, wenn man ein mit steigender Spannung leichter werdendes Umgehen einzelner Hindernisse (gitterfremde Atome) zuläßt (zu c).

Ebenso wie durch Verunreinigungen wird die lichtelektrische Leitung in Kristallen durch mangelnde Einheitlichkeit gestört. Schon Zwillingsflächen können als Weiterleitungshindernisse wirken. Kristallite verhalten sich wie verunreinigte Kristalle. Pastillen vollends, die aus mikrokristallinen Niederschlägen oder Sublimaten zusammengepreßt sind, ermöglichen kaum noch den Nachweis lichtelektrischer Wirkung²⁾.

Wir zweifeln nicht, daß die Grenzflächen als Leitungshindernisse³⁾ wirken, und auch in diesen Fällen die stark verkürzten Wege x der Elektronen in Fig. 2 verhindern, die wirkliche Zahl der vom Licht abgespaltenen Elektronen zu messen.

¹⁾ Wir haben in derartigen Fällen früher unbedenklich von „Primärstrom“ gesprochen (vgl. z. B. Dissertation W. Heintze, l. c.). Im Hinblick auf das Quantenäquivalentgesetz ist es vielleicht zweckmäßiger, das Wort Primärstrom nur für die Fälle vorzubehalten, in denen wirklich alle primären Träger bis zu den Elektroden wandern.

²⁾ Z. B. ist AsS aus dem Schmelzfluß völlig lichtunempfindlich, während AsS als Realgas kristallisiert ein guter lichtelektrischer Leiter ist.

³⁾ Die Annahme, daß Grenzflächen die Elektronenleitung behindern, ist unseres Erachtens kein Widerspruch gegen die Auffassung Hevesys, nach der die elektrolytische Leitung von Kristallen durch die Existenz vieler mikrokristalliner Grenzflächen gefördert wird. ZS. f. Phys. 10, 80, 84, 1922.

§ 9. Zum Schluß wenden wir uns jetzt zu den Kristallen der Gruppe 2, bei denen die Lichtabsorption im Grundmaterial selbst sicher nicht zu einer nachweisbaren Abspaltung von Elektronen führt. Gezeigt für: NaCl , CaCO_3 , SiO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbSO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 .

Bei ihnen müssen nach Röntgen lichtelektrisch empfindliche Submikronen oder Amikronen eingesprengt sein. Es ist die Frage, ob die Elektronenbewegung im elektrischen Felde nur zu einer „Polarisation des Dielektrikums“ oder auch zu einer lichtelektrischen „Leitung“ führt. Röntgen läßt die Frage offen.

Wir kennen bisher keinen einzigen Versuch, der für lichtelektrische Leitung, also Wanderung der Elektronen zur Anode, spricht. Man findet keine positive Raumladung, kein Additionsgesetz, und die Elektronenzahlen bleiben um viele Größenordnungen hinter dem Quantenäquivalent zurück. Aber wir können die Möglichkeit lichtelektrischer Leitung auch nicht ausschließen. Denn es bleibt denkbar, daß ein Elektron, das an einem Partikel abgespalten ist, seine Wanderung zur Anode beginnt, auf diesem Wege aber nach einer kurzen Strecke x an einem zweiten Partikel stecken bleibt. Es könnten also die Partikel ihrerseits die Weiterleitung der Elektronen ebenso unterbinden wie die Verunreinigungen oder Grenzflächen in den Kristallen der Gruppe 1.

Dann bliebe die Möglichkeit, daß in reinen Kristallen der Gruppe 2 Elektronenweiterleitung auftreten könnte. Es scheint zunächst nahezuliegen, diese Frage im Röntgenlicht zu prüfen, das auch in reinen Kristallen dieser Gruppe 2 Elektronen durch lichtelektrische Wirkung abspaltet.

Das Auffinden des Quantenäquivalents beispielsweise würde die Weiterleitung beweisen. Doch müßte man die Frequenz des Röntgenlichtes nach den Erfahrungen an den Kristallen der Gruppe 1 in Gebieten schwacher Absorption wählen¹⁾. Versuche in dieser Richtung werden fortgeführt.

Zusammenfassung:

1. Es werden die Bedingungen angeführt, unter denen die lichtelektrische Wirkung in Kristallen zu lichtelektrischer Leitung führt.
2. Die Kenntnis des primären lichtelektrischen Stromes wird erweitert (zusammengefaßt in § 7).
3. Es wird erörtert, in welcher Weise Störungen im Gitter den Nachweis lichtelektrischer Wirkung beeinträchtigen.

Göttingen, I. Physik. Inst. der Univ., April 1923.

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, Phys. SZ. 23, 417, 1922, § 5.

Zur Frage der Nullpunktsenergie.

Von Kurt Bennewitz und Franz Simon in Berlin.

(Eingegangen am 8. Mai 1923.)

1. Schmelzpunkt und Nullpunktsenergie.

Die Existenz einer Nullpunktsenergie hat sich bis jetzt trotz mehrfacher Versuche nicht einwandfrei erbringen lassen. In folgendem soll ein weiterer Beitrag zur Klärung dieser Frage geliefert werden.

Geht man vom Standpunkt der zweiten Planckschen Fassung der Quantentheorie aus, so hat man die Nullpunktsenergie als einen Restbetrag gewöhnlicher Energie zu fassen und muß ihr, neben potentieller, auch kinetische Form zuschreiben. Im Gegensatz zu der häufig vertretenen Ansicht, daß im Entartungsgebiet ein großer Teil der Molekeln ruht, hat man demnach auf eine auch beim Nullpunkt nicht verschwindende kinetische Agitation zu schließen¹⁾, die sich unter günstigen Umständen experimentell nachweisen lassen müßte. Als Indikator dieser Agitation hat man bereits die Beugung der Röntgenstrahlen²⁾ zu verwenden gesucht, anscheinend jedoch ohne eindeutigen Erfolg. Ferner wäre an Diffusionsvorgänge zu denken.

Nun besitzen wir aber ein verhältnismäßig leicht zu überschauen- des Kriterium im Schmelzvorgang. Betrachtet man nämlich mit F. A. Lindemann³⁾ das Schmelzen als eine Folge der bei zunehmender Amplitude eintretenden gegenseitigen Störungen der Molekeln, genauer der Berührung der Wirkungssphären, so ist bei Kenntnis der Molekulardimension ein quantitatives Maß für die kinetische Agitation gegeben. Freilich genügt die bisherige Fassung der Lindemannschen Schmelzpunktsformel dazu noch nicht; vielmehr hat man sie einer Erweiterung zu unterziehen, indem man an Stelle des Einsteinschen festen Körpers etwa einen Debyeschen zugrunde legt. Die Erfolge der ursprünglichen Formel lassen dann hoffen, daß diese Erweiterung auch zugleich eine weitere Näherung bedeutet. Streng genommen hätte man sogar einen Bornschen festen Körper zu verwenden, doch gestalten sich alsdann die Rechnungen zu mühsam. Wir werden im folgenden aus beiden Theorien das für uns Wesent-

¹⁾ Siehe dazu A. Eucken, Phys. Chem. S. 92, 1922.

²⁾ G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. (2) 20, 82, 1922; Phys. Ber. 4, 48, 1923.

³⁾ Phys. ZS. 11, 609, 1910.

liche herausnehmen und vereinigen. Die gewonnene Näherung erweist sich als weit genug zur Behandlung der oben gestellten Aufgaben.

Um uns über die Möglichkeit des Nachweises einer Nullpunktsenergie zu unterrichten, betrachten wir zuerst ihre zu erwartende Größe E_0 . Nach Planck ist sie aufzufassen als der kalorische Energiedefekt eines Stoffes im Dulong-Petitschen Gebiet gegenüber der ihm klassisch zustehenden Energie, oder in Formel:

$$E_0 = \left[3RT - \int_0^T C_v dT \right]_{T=\infty} \quad (R \text{ Gaskonstante, } C_v \text{ spez. Wärme).} \quad (1)$$

Führen wir eine Debyesche Funktion ein und entwickeln sie nach $\frac{\beta v}{T}$, so folgt:

$$E_0 = \left[3RT - \frac{9R}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{\beta v^3}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1} dv \right]_{T=\infty} = \frac{9}{8} R \beta v_m. \quad (2)$$

Dieses Resultat ergibt sich auch, wenn man die Nullpunktsenergie eines Planckschen Oszillators mit der Debyeschen Verteilungsfunktion der Schwingungszahlen multipliziert.

$$E_0 = \int_0^{v_m} \frac{\hbar v}{2} f(v) dv,$$

wo

$$f(v) dv = \frac{9N}{v_m^3} v^2 dv \quad (3)$$

ist.

Bezeichnet man weiter die kalorische bis zum Schmelzpunkt (ausschließlich der Schmelzwärme) aufgenommene Energie mit E_σ , so wird der Quotient $\alpha = \frac{E_0 + E_\sigma}{E_\sigma}$ ein Maß für die Brauchbarkeit der Substanz abgeben.

Nun ist $E_\sigma = T_\sigma \cdot \varphi \left(\frac{\beta v_m}{T_\sigma} \right)$, wo φ die Debyesche Funktion bedeutet, also ist

$$\alpha = \frac{9}{8} R \frac{\beta v_m}{T_\sigma} \cdot \frac{1}{\varphi \left(\frac{\beta v_m}{T_\sigma} \right)} + 1.$$

φ nimmt mit wachsendem Argument ab; also wird α um so größer, je größer $\frac{\beta v_m}{T_\sigma}$ ist. Im folgenden ist eine Tabelle dieser Größen aufgestellt.

Tabelle 1.

	$\beta \nu_m$	T_σ	$\frac{\beta \nu_m}{T_\sigma}$	E_0	E_σ	α
He	—	—	—	—	—	—
H ₂ ¹⁾	91,0	13,94	6,52	203,4	5,25	39,80
Ne ²⁾	(60)	(24,7)	(2,43)	(133)	(54)	(3,50)
Ar	85	83,8	1,01	190	336	1,56
Li	400	453	0,883	893	1912	1,47
Na	162	371	0,435	362	1870	1,19
Al	398	930	0,428	888	4700	1,19
Hg	96	234	0,410	216	1190	1,18
C	1860	4500	0,410	4150	22900	1,18
Sn	180	504	0,357	402	2620	1,15
Mg	320	923	0,347	715	4820	1,15
Zn	230	692	0,332	512	3630	1,14

Aus Spalte „ α “ ergibt sich, daß Wasserstoff den bei weitem größten Effekt erwarten läßt. Die folgenden Elemente weisen Energieüberschüsse von 56 Proz. (A) bis 14 Proz. (Zn) auf, die nicht verzeichneten noch geringere. Wären wir im Besitze genauer Molekular-
daten, insbesondere der Wirkungssphären am Schmelzpunkt und der Kristallstruktur, so würden diese Beträge für unsere Zwecke möglicherweise noch ausreichen. Leider sind die vorhandenen Daten aber zu schwankend, und so bleibt uns zurzeit nur der Wasserstoff zur Prüfung.

Auf diesen können wir die ursprüngliche Lindemannsche Formel schon deshalb nicht anwenden, weil er sich beim Schmelzpunkt noch stark im Entartungsgebiet befindet. Überdies verbietet sich eine monochromatische Betrachtungsweise, weil es an sich sehr wohl denkbar wäre, daß nicht nur die kürzesten Wellen für den Schmelzvorgang maßgebend sind, sondern auch längere, die ja bei tiefen Temperaturen die kalorische Energie überwiegend enthalten.

Bedeutet ΔE_ν die kalorische Energie im Gebiet ν bis $\nu + \Delta \nu$, so gilt

$$\Delta E_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \Delta \nu.$$

Betrachtet man ΔE_ν als Funktion von ν bei konstantem $\Delta \nu$, so besitzt ΔE_ν unter Umständen ein Maximum.

$$\frac{d\Delta E_\nu}{d\nu} = \frac{9Nh}{\nu_m^3} \left[\frac{3\nu^2}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} - \frac{\nu^3 e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot h}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2 kT} \right] \Delta \nu = 0.$$

¹⁾ Hierfür als einatomig anzusehen; der Wert von $\beta \nu_m$ stammt von F. Simon und F. Lange, ZS. f. Phys. **15**, 312, 1923.

²⁾ $\beta \nu_m$ für Neon soll demnächst von uns bestimmt werden; die eingeklammerten Werte siehe folgendes Kapitel.

Oder mit

$$\frac{\beta v'}{T} = x: \quad (3 - x)e^x = 3,$$

daraus folgt:

$$x = \frac{\beta v'}{T} = 2,821 \dots \quad (4)$$

An dieser Stelle besitzt $\mathcal{A}E_\nu$ ein Maximum. Setzt man $T = T_\sigma$ und vergleicht Gl. (4) mit $\frac{\beta v_m}{T_\sigma}$ für Wasserstoff in Tabelle 1, so folgt für $v' = 0,477 v_m$. Die Wellen des Gebietes um v' besitzen also größere Amplituden als v_m und können insofern den Schmelzvorgang beeinflussen. Daß trotzdem überwiegend v_m als „stoßerregend“ in Betracht kommt, werden wir weiter unten zeigen. Diese ganze Betrachtung begründet aber die Notwendigkeit, einen polychromatischen Körper einzuführen.

Wir gehen nunmehr zu dessen Berechnung über und betrachten eine Reihe geradlinig aufeinanderfolgender Molekeln (Punkte) der Masse m , die wir bezeichnen $\dots x_{n-1}, x_n, x_{n+1} \dots$. Ihr Ruheabstand betrage a ; nur zwischen benachbarten wirken Kräfte, die der Veränderung der Abstände proportional sind. Dann lautet die Bewegungsgleichung des n -Punktes:

$$m \ddot{x}_n = \alpha (x_{n+1} - x_n) - \alpha (x_n - x_{n-1}). \quad (5)$$

Als Lösung setzen wir an:

$$x_n = na + A \sin \left(2\pi \nu t - n \frac{2\pi a}{\lambda} \right), \quad (6)$$

wo A die Amplitude und λ die Wellenlänge ist. Der Abstand zweier benachbarter Molekeln ergibt sich daraus zu:

$$\delta = x_{n+1} - x_n = a - 2A \cos \left[2\pi \nu t - (2n+1) \frac{\pi a}{\lambda} \right] \sin \frac{\pi a}{\lambda},$$

δ als Funktion von t wird zu einem Minimum, wenn

$$2\pi \nu t = (2n+1) \frac{\pi a}{\lambda}$$

ist. Dann ist

$$\delta_{\min} = a - 2A \sin \frac{\pi a}{\lambda}. \quad (7)$$

Nun erhält man andererseits durch Einsetzen von (6) in (5) eine Beziehung zwischen ν und λ , die sich nach kurzer Rechnung (siehe z. B. Reiche, Quantentheorie, S. 200) ergibt zu:

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \sin \frac{\pi a}{\lambda} = \nu_{\max} \sin \frac{\pi a}{\lambda}, \quad (8)$$

also mit (7)

$$\delta_{\min} = a - 2A \frac{\nu}{\nu_m}. \quad (9)$$

Die Amplitude A ist mit der Energie ε_ν einer Molekel verknüpft durch die Beziehung:

$$\varepsilon_\nu = 2 \pi^2 \nu^2 A^2 m. \quad (10)$$

Andererseits ist aber für einen linearen Oszillator:

$$\varepsilon_\nu = \frac{h \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \quad (11)$$

oder

$$\varepsilon_\nu = \frac{h \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + \frac{h \nu}{2}, \quad (11a)$$

je nachdem wir eine Nullpunktsenergie als nicht vorhanden oder vorhanden setzen. Indem wir zur Abkürzung noch $\frac{\beta \nu}{T} = x$ einführen, erhalten wir aus (9), (10) und (11) bzw. (11a)

$$\delta_{\min} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{h \nu}{m} \cdot \frac{2}{e^x - 1}}; \quad (12)$$

bzw.

$$\delta_{\min}^0 = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{h \nu}{m} \left(\frac{2}{e^x - 1} + 1 \right)} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{h \nu}{m} \frac{e^x + 1}{e^x - 1}}. \quad (12a)$$

Der Index 0 soll die Berücksichtigung der Nullpunktsenergie kennzeichnen.

δ_{\min} bezeichnet nun den Minimalabstand, auf den sich die Mittelpunkte benachbarter Molekeln nähern. Nach Lindemann soll beim Schmelzpunkt dieser gleich dem Molekulardurchmesser sein. Da hier jedoch δ_{\min} noch eine Funktion des veränderlichen ν ist, müssen wir diese Hypothese noch in entsprechender Weise erweitern.

Zuerst untersuchen wir, ob ein ν existiert, für das δ_{\min} als Funktion von ν einen kleinsten Betrag besitzt; diese Frage ist durch die frühere Energiebetrachtung (Gl. 4) nahegelegt. Wir haben also $\frac{d\delta_{\min}}{d\nu}$ aus (12) bzw. (12a) zu bilden und 0 zu setzen. Diese Rechnung ergibt, daß in beiden Fällen δ_{\min} zwar einen größten Betrag, nämlich für $\nu = 0$, aber keinen kleinsten im Innern des ν -Bereichs besitzt.

Da nun ν bei ν_m abbricht, entspricht auch ν_m das kleinste δ_{\min} . Wir wären danach scheinbar berechtigt, ausschließlich die kürzesten Wellen als Schmelzpunktskriterium zu benutzen. Das hat aber keinen Sinn, da eine endliche Energie nur in einem endlichen Bereich $\Delta \nu$ vorhanden ist, dessen Festsetzung völlig willkürlich erfolgen müßte. Überdies können wir annehmen, daß bereits unterhalb des Schmelz-

punktes an einzelnen Stellen infolge günstiger Phasenüberlagerung Zusammenstöße, d. h. lokale Schmelzungen eintreten, daß diese aber durch die Umgebung sofort aufgenommen werden. Das will besagen, daß auch die längeren Wellen für den endgültigen Schmelzprozeß von Bedeutung sind.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß wir über sie in irgend einer Weise zu mitteln haben. Hier zeigen sich nun zwei Möglichkeiten; mitteln wir einmal linear, so liegt dem die Auffassung zugrunde, daß sich die Wellen geometrisch überlagern; mitteln wir andererseits quadratisch über die Amplituden, d. h. bilden wir $(a - \delta_{\min})^2$, so berücksichtigen wir den energetischen Zusammenhang, in dem die ν zueinander stehen¹⁾. Wir wollen die Entscheidung hier offen lassen und beide Wege beschreiten, indem wir schon hier betonen, daß die Resultate nur unwesentlich verschieden werden.

Wir beginnen mit der linearen Mittelung. Aus (12) bzw. (12a) folgt unter Benutzung von (3):

$$\overline{\delta_{\min}} = \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_m} \delta_{\min} f(\nu) d\nu = \frac{3}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \delta_{\min} \nu^2 d\nu;$$

also

$$\overline{\delta_{\min}} = a - \frac{3\sqrt{2}}{\pi \nu_m^4 \sqrt{m}} \int_0^{\nu_m} \sqrt{\frac{h \nu^5}{e^x - 1}} d\nu; \quad (13)$$

bzw.

$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{3}{\pi \nu_m^4 \sqrt{m}} \int_0^{\nu_m} \sqrt{h \nu^5 \frac{e^x + 1}{e^x - 1}} d\nu. \quad (13a)$$

Mit $\frac{h\nu}{kT} = \frac{\beta\nu}{T} = x$ folgt schließlich:

$$\overline{\delta_{\min}} = a - \frac{3\sqrt{2} \cdot h}{\pi} \sqrt{\frac{N}{k}} \cdot \frac{1}{(\beta \nu_m)^4} \cdot \sqrt{\frac{T^7}{M}} \int_0^{x_m} \sqrt{\frac{x^5}{e^x - 1}} dx; \quad (14)$$

bzw.

$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{3 \cdot h}{\pi} \sqrt{\frac{N}{k}} \cdot \frac{1}{(\beta \nu_m)^4} \cdot \sqrt{\frac{T^7}{M}} \int_0^{x_m} \sqrt{x^5 \frac{e^x + 1}{e^x - 1}} dx, \quad (14a)$$

wobei noch $\frac{\beta \nu_m}{T} = x_m$ und $Nm = M$ (Molekulargewicht) gesetzt wurde. Damit sind die linearen Mittelwerte gewonnen. Wir könnten

¹⁾ Offenbar hängt diese Frage mit der Kohärenz der Wellen zusammen.

die Integrale noch weiter behandeln, doch erweist sich die graphische Auswertung für uns als einfacher.

Für nicht zu tiefe Temperaturen können wir die beiden Integrale in Reihen entwickeln und erhalten unter Berücksichtigung, daß $Nk = R$ ist,

$$\overline{\delta_{\min}} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \left[1 - \frac{3}{16} x_m + \frac{1}{160} x_m^2 + \frac{1}{768} x_m^3 - \frac{3}{7168} x_m^4 - \frac{19}{983040} x_m^5 \dots \right] \quad (15)$$

$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \left[1 + \frac{1}{40} x_m^2 - \frac{3}{4480} x_m^4 \dots \right] \quad (15a)$$

Diese Gleichungen sind für $x_m \leq 3$ noch hinreichend genau. Für sehr tiefe Temperaturen dürfen wir das Integral in (14) schreiben:

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x^5 e^{-x}} dx,$$

indem wir als obere Grenze ∞ einführen. Durch Einführung von $x = y^2$ geht es über in

$$2 \int_0^{\infty} y^5 e^{-1/2 y^2} dy = \frac{15}{8} \sqrt{2^7 \pi}.$$

Das Integral in (14a) wird einfach

$$\int_0^{x_m} \sqrt{x^5} dx = \frac{2}{7} x_m^{7/2}.$$

Damit erhalten wir die beiden sich entsprechenden, für tiefe Temperaturen gültigen Beziehungen:

$$\overline{\delta_{\min}} = a - 90h \sqrt{\frac{N}{\pi k}} \cdot \frac{1}{(\beta \nu_m)^4} \sqrt{\frac{T^7}{M}}; \quad (16)$$

bzw.
$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{6}{7} \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{N}{k}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M(\beta \nu_m)}}. \quad (16a)$$

Für $T = 0$ ergibt sich schließlich:

$$\overline{\delta_{\min}} = a; \quad (17)$$

bzw.
$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{6}{7} \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{N}{k}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M(\beta \nu_m)}}. \quad (17a)$$

Bevor wir diese Gleichungen diskutieren, wollen wir erst noch die quadratische Mittelung durchführen. Zu bilden ist das Quadrat der Amplitude, also $(a - \delta_{\min})^2$. Wir können hier die Vereinfachung

treffen, daß wir beide Fälle gemeinsam behandeln. Im folgenden bezieht sich das erste der rechtsstehenden Glieder auf die Amplitude ohne Nullpunktsenergie, die Summe beider auf diejenige mit Nullpunktsenergie. Aus (12) bzw. (12a) ergibt sich dann:

$$(a - \delta_{\min})^2 = \frac{2 h \nu}{\pi^2 \nu_m^2 m (e^x - 1)} + \frac{h \nu}{\pi^2 \nu_m^2 m}. \quad (18)$$

Die Mittelung erfolgt wieder unter Benutzung von (3):

$$\left. \begin{aligned} \overline{(a - \delta_{\min})^2} &= \frac{3}{\nu_m^2} \cdot \frac{2}{\pi^2 \nu_m^2 m} \int_0^{\nu_m} \frac{h \nu^3}{e^x - 1} d\nu + \frac{3}{\nu_m^2} \cdot \frac{h}{\pi^2 \nu_m^2 m} \int_0^{\nu_m} \nu^3 d\nu; \\ \overline{(a - \delta_{\min})^2} &= \frac{2}{3 \pi^2 M \nu_m^2} \left[\frac{9 N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h \nu^3}{e^x - 1} d\nu \right] + \frac{3 N h}{4 \pi^2 M \nu_m}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Das Glied in der eckigen Klammer kann nun direkt aus den Tabellen für $[E]_{\text{Debye}}^1)$ entnommen werden, und es folgt einfacher:

$$\overline{(a - \delta_{\min})^2} = \frac{2}{3 \pi^2 M \nu_m^2} [E] + \frac{3 N h}{4 \pi^2 M \nu_m}. \quad (20)$$

Um diese Gleichung auf die Form von (14) zu bringen, haben wir, entsprechend dem Sinn der quadratischen Mittelung, ein neues Mittel von δ_{\min} einzuführen, das wir $\overline{\delta_{\min}}$ bezeichnen und das definiert ist durch die Beziehung:

$$\overline{(a - \delta_{\min})^2} = (a - \overline{\delta_{\min}})^2. \quad (21)$$

Dann ergibt sich schließlich aus (20):

$$\overline{\delta_{\min}} = a - \sqrt{\frac{2}{3 \pi^2 M \nu_m^2} [E] + \frac{3 N h}{4 \pi^2 M \nu_m}}, \quad (22)$$

wobei das zweite Glied unter der Wurzel nur bei Vorhandensein von Nullpunktsenergie zu berücksichtigen ist.

Für nicht zu tiefe Temperaturen entwickeln wir (22), nunmehr wieder in die beiden Fälle zerspalten (ohne E_0 und mit E_0). Wir erhalten:

$$\overline{\delta_{\min}} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{2 R T}{M} \left[1 - \frac{3}{16} x_m + \frac{19}{2560} x_m^2 + \frac{57}{40960} x_m^3 + \frac{11159}{13107200} x_m^4 \dots \right]}, \quad (23)$$

$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \frac{1}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{2 R T}{M} \left[1 + \frac{1}{40} x_m^2 - \frac{41}{67200} x_m^4 \dots \right]}. \quad (23a)$$

¹⁾ Siehe Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 206. Natürlich müssen die Zahlenwerte noch durch Multiplikation mit $41,88 \cdot 10^6$ auf absolutes Maß gebracht werden.

Für $T = 0$ ergibt sich

$$\overline{\delta_{\min}} = a; \quad (24)$$

bzw.

$$\overline{\delta_{\min}^0} = a - \sqrt{\frac{3}{4} \cdot \frac{h}{\pi}} \sqrt{\frac{N}{k}} \sqrt{\frac{1}{M(\beta v_m)}}. \quad (24a)$$

Nun gehen wir zur Diskussion aller dieser Gleichungen über. Für hohe Temperaturen gehen (15), (15a), (23) und (23a) in den gleichen Wert

$$\overline{\delta_{\min(T \text{ groß})}} = a - \frac{1}{\pi v_m} \sqrt{\frac{2 R T}{M}} \quad (25)$$

über, unabhängig von der Art der Mittelung und dem Vorhandensein einer Nullpunktsenergie. Das wird später beim Vergleich mit der Lindemannschen Schmelzpunktsformel von Bedeutung.

Für mittlere Temperaturen sind die Unterschiede der Mittelungsart unerheblich, wie man aus einem Vergleich von (15) mit (23) bzw. von (15a) mit (23a) ersieht. Die Koeffizienten lauten dann:

$$\left\{ 1, -\frac{3}{16}, +0,00625, +0,001301, -0,000418, \dots \right. \quad (15)$$

$$\left\{ 1, -\frac{3}{16}, +0,00742, +0,001391, +0,000850, \dots \right. \quad (23)$$

und

$$\left\{ 1, +\frac{1}{40}, -0,000670, \dots \right. \quad (15a)$$

$$\left\{ 1, +\frac{1}{40}, -0,000610, \dots \right. \quad (23a)$$

Für $T = 0$ werden (17) und (24) identisch, während (17a) und (24a) einen ganz geringen Unterschied zeigen

$$\left(\frac{6}{7} = 0,857; \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,866 \right).$$

Damit ist gezeigt, daß die Art der Mittelung keinen wesentlichen Einfluß besitzt. Wir führen deshalb die weiteren Betrachtungen nur für die erste Art der Mittelung durch. Der Unterschied zwischen $\overline{\delta_{\min}}$ und $\overline{\delta_{\min}^0}$ ergibt sich aus (15) und (15a) zu

$$\overline{\delta_{\min}} - \overline{\delta_{\min}^0} = \frac{1}{\pi v_m} \sqrt{\frac{2 R T}{M}} \left[\frac{3}{16} x_m + \frac{3}{160} x_m^2 - \frac{1}{768} x_m^3 - \frac{9}{35840} x_m^4 \dots \right];$$

oder

$$\overline{\delta_{\min}} - \overline{\delta_{\min}^0} = \frac{3}{16} \frac{N h}{\pi} \sqrt{\frac{2}{M R T}} \left[1 + \frac{1}{10} x_m - \frac{1}{144} x_m^2 - \frac{3}{2240} x_m^3 \dots \right]. \quad (26)$$

Für kleine x_m , wie sie im allgemeinen für den Schmelzpunkt nach Tabelle 1 auftreten $\left(\frac{\beta v_m}{T_\sigma}\right)$, braucht nur das erste Glied berücksichtigt zu werden. Dann ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß die Differenz unabhängig von v_m wird, und zwar zahlenmäßig

$$\overline{\delta_{\min}} - \overline{\delta_{\min}^0} = 3,69 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (cm)}. \quad (27)$$

Hieraus ergibt sich, daß für unsere Zwecke nur Stoffe mit kleinem Molekulargewicht und niedrigem Schmelzpunkt in Betracht kommen. Für diese sind dann aber die vollständigen Gleichungen zu verwenden.

Von Interesse ist noch die mittlere Nullpunktsamplitude (bei Gegenwart von E_0). Diese ergibt sich aus (17a) bzw. (24a) zu

$$C \cdot \frac{Nh}{\pi \sqrt{R}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M(\beta v_m)}}, \text{ wo } C = \frac{6}{7}, \text{ bzw. } \sqrt{\frac{3}{4}},$$

oder

$$\sim 1,20 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\sqrt{M(\beta v_m)}} \text{ (cm)}. \quad (28)$$

Nun bleibt uns noch die Bestimmung der Größe a , also des Ruheabstandes der Molekülzentren übrig. Dazu ist die Kenntnis der Gitterstruktur notwendig. Dann ist:

$$a = \gamma \sqrt{\frac{3V}{N}}, \quad (29)$$

wo V das Molvolumen, N die Avogadro'sche Zahl und

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= 1 && \text{für kubische,} \\ &= 1,122 && \text{„ flächenzentrierte,} \\ &= 1,092 && \text{„ raumzentrierte,} \\ &= 0,866 && \text{für tetraedrische Gitter ist.} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Nach der erweiterten Lindemannschen Auffassung soll nun $\overline{\delta_{\min}}$, bzw. $\overline{\delta_{\min}^0}$, für den Schmelzpunkt gleich dem Durchmesser der Wirkungssphäre σ sein. Beziehen wir also alle Größen T, V, γ, σ auf den Schmelzpunkt, so sind wir nun imstande, eine experimentelle Prüfung vorzunehmen und die Entscheidung zwischen $\overline{\delta_{\min}}$ und $\overline{\delta_{\min}^0}$ zu treffen. Vorher wollen wir jedoch den Übergang zur alten Lindemannschen Formel ausführen. Dieser setzt

$$\sigma = a(1 - \varrho) \quad (31)$$

für den Schmelzpunkt, wo ϱ erfahrungsgemäß bei den einzelnen Substanzen nicht allzusehr variiert. Man erhält dann für die für große T_σ gültige Gleichung (25)

$$a - \overline{\delta_{\min}} = a - \sigma = a - a(1 - \varrho) = a\varrho,$$

und mit (29)

$$= \gamma \varrho \sqrt[3]{\frac{V}{N}},$$

also mit (25)

$$\nu_m = \frac{\sqrt{2 R \sqrt{N}}}{\pi \gamma \varrho} \sqrt{\frac{T_\sigma}{M V^{2/3}}}, \quad (32)$$

das ist aber genau die Lindemannsche Formel, mit dem Unterschied, daß hier ν_m statt des monochromatischen ν auftritt.

Lindemann leitete seine Formel ursprünglich ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ab und erhielt dabei ein Zusatzglied, das er später als belanglos unterdrückte. Diese Unterdrückung bedeutet nun tatsächlich weiter nichts, als eine Hinzunahme der Nullpunktsenergie. Seine Formel rechnet also bereits mit dieser, wie sich auch daraus ergibt, daß das Korrektionsglied für $\bar{\delta}_{\min}^0$ (Gl. 15a) viel kleiner ist als das für $\bar{\delta}_{\min}$ (Gl. 15).

Diese Gleichung ist nun vielfach erprobt worden und hat sich bekanntlich gut bewährt. Dabei hat man entweder ϱ aus der Clausius-Mossottischen Theorie zu bestimmen versucht, oder — in Anbetracht, daß ϱ nicht allzusehr variiert — den Faktor vor der Wurzel empirisch festgesetzt. Jedenfalls hat sich gezeigt, daß die Formel nicht nur die Größenordnung, sondern bei genügender Kenntnis der Daten auch die Größe von ν_m recht gut darstellt. Sicherer erscheint jedoch das Verfahren, bei der Gleichung (25) stehen zu bleiben und den aus bekanntem ν_m gefundenen Wert von $\bar{\delta}_{\min}$ direkt mit dem aus der kinetischen Gastheorie ermittelten Molekulardurchmesser zu vergleichen. Auf diesem Wege hat Eucken¹⁾ eine Anzahl von Substanzen berechnet und gute Übereinstimmung gefunden; die Berechtigung dazu, mit ν_m statt ν zu rechnen, wird durch obiges begründet.

Um uns davon zu überzeugen, wollen wir ein Beispiel mit etwas genaueren Daten durchrechnen.

Quecksilber: $M = 200,6$,

$T_\sigma = 234,3$ (Henning, Wärmetabellen 1919),

$\beta \nu_m = 96,0$ (Simon, Ann. d. Phys. 68, 241, 1922),

$s_\sigma = 14,193$ (Mallet 1877).

Daraus

$$x = \frac{\beta \nu_m}{T_\sigma} = 0,4095; \quad V = 14,13;$$

und nach (15) bzw. (15a)

$$\bar{\delta}_{\min} = a - 0,207 \cdot 10^{-8}; \quad \bar{\delta}_{\min}^0 = a - 0,225 \cdot 10^{-8}.$$

¹⁾ A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 344. Leipzig, Akad. Verl.-Ges., 1922.

Das Raumgitter wurde von N. Alsén und G. Aminoff¹⁾ als hexagonal, von L. W. McKeehan und P. P. Cioffi²⁾ als rhomboedrisch festgestellt. Da in beiden Fällen die Abstände verschiedenartig sind, können wir unsere Theorie nicht streng prüfen, da sie nur für reguläre Kristalle abgeleitet wurde. Nach den früheren Überlegungen über lokale Schmelzungen werden wir aber nicht sehr fehlgehen, wenn wir, wie Eucken, etwa ein flächenzentriertes Gitter zugrunde legen. Dann ist $a = 3,200 \cdot 10^{-8}$ und

$$\overline{\delta_{\min}} = 2,993 \cdot 10^{-8},$$

$$\delta_{\min}^0 = 2,975 \cdot 10^{-8},$$

während Perrin³⁾ aus der inneren Reibung des Gases $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-8}$ findet.

Legt man andere reguläre Gitter zugrunde, so erhält man die in Tabelle 2 berechneten Werte:

Tabelle 2. (Quecksilber.)

	$a \cdot 10^8$	$\overline{\delta_{\min}} \cdot 10^8$	$\delta_{\min}^0 \cdot 10^8$
Flächenzentriert	3,200	2,993	2,975
Raumzentriert	3,112	2,905	2,887
Kubisch	2,850	2,643	2,625
Tetraedrisch	2,470	2,263	2,245

Es ist wohl kein Zufall, daß die „dichteste Packung“, die tetraedrische, einen beträchtlich zu kleinen Wert liefert, da sie dem langgestreckten hexagonalen, bzw. rhombischen Bau, wie er sich experimentell ergibt, am unähnlichsten ist. Eine Entscheidung zwischen $\overline{\delta_{\min}}$ und δ_{\min}^0 ist hier natürlich unmöglich.

Argon: $M = 39,88$,

$T_\sigma = 83,93$ (F. Born, Ann. d. Phys. **69**, 473, 1922),

$\beta v_m = 85,0$ (A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916),

$V_\sigma = 26$.

Der letzte Wert wurde aus V_R und der Kurve der Atomvolumen geschätzt; ein Fehler einer Einheit bedingt infolge des Auftretens der dritten Wurzel nur einen Fehler von etwa 1 Proz. für a .

Hieraus berechnet sich nach (15) bzw. (15a)

$$\overline{\delta_{\min}} = a - 0,278 \cdot 10^{-8}$$

und

$$\delta_{\min}^0 = a - 0,350 \cdot 10^{-8}.$$

¹⁾ Geolog. Fören. i. Stockholm Förländ. 1922, S. 124.

²⁾ Phys. Rev. (2) **19**, 444, 1922.

³⁾ J. Perrin-Lottermoser, Die Atome, S. 100. Leipzig, Steinkopff, 1920.

Argon kristallisiert regulär; da wir aber den Typus¹⁾ nicht kennen, rechnen wir nach (29) und (30) wieder alle Formen durch. So erhalten wir folgende Tabelle 3.

Tabelle 3. (Argon.)

	$\alpha \cdot 10^8$	$\delta_{\min} \cdot 10^8$	$\delta_{\min}^0 \cdot 10^8$
Flächenzentriert	3,92	3,64	3,57
Raumzentriert	3,82	3,54	3,47
Kubisch	3,49	3,21	3,14
Tetraedrisch	3,02	2,74	2,67

Um diese Werte mit dem aus der inneren Reibung der Gase abgeleiteten Molekulardurchmesser zu vergleichen, haben wir nicht etwa den scheinbaren, temperaturabhängigen Durchmesser, sondern den im Sinne Sutherlands oder Reinganums korrigierten zu benutzen. Denn es ist ohne weiteres klar, daß nur dieser Begriff gleichbedeutend mit dem der Lindemannschen Vorstellung entsprechenden Stoßdurchmesser sein kann. Aus der Theorie Sutherlands folgt für σ :

$$\sigma^2 = \frac{k^2 \sqrt{R}}{\pi^{3/2} N} \cdot \sqrt{M} \cdot \frac{T^{3/2}}{\eta(T+C)},$$

wo C die Sutherlandsche Konstante, η die innere Reibung und k einen Koeffizienten bedeutet, der bei verschiedenen Autoren etwas verschiedene Werte annimmt. Das größte Vertrauen unter den älteren Bestimmungen verdient wohl der von Boltzmann ermittelte Wert: $k = 0,3503^2$). Neuerdings ist von Chapman³⁾ auf Grund unvollständigen Energieaustausches ein Wert $k = 0,491$ errechnet. Dieser erhält durch die Betrachtungen Euckens (l. c.) erhöhte Bedeutung.

Es ergibt sich unter Benutzung der aus der Literatur⁴⁾ gemittelten Werte $C = 160$ und $\eta_0 = 2107 \cdot 10^{-7}$ nach Boltzmann: $\sigma = 2,420 \cdot 10^{-8}$; nach Chapman: $\sigma = 2,835 \cdot 10^{-8}$.

Ein Vergleich mit den δ der Tabelle 3 lehrt, daß diese Werte nur mit einem tetraedrischen Aufbau des Argons verträglich sind. Eine Entscheidung über die Nullpunktsenergie ist, wie erwartet, auch hier zurzeit nicht möglich, zumal die Größe $V_\sigma = 26$ mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

¹⁾ Die Kristallstruktur wird im hiesigen Institut mit Röntgenstrahlen untersucht werden.

²⁾ Siehe z. B. G. Jaeger, Fortschritte der kinet. Gastheorie 1906, S. 41.

³⁾ Siehe z. B. A. Eucken, Phys. ZS. 14, 331, 1913.

⁴⁾ Landolt-Börnstein, 4. Aufl. 1912.

Wasserstoff:

$$M = 2,016,$$

$$T_\sigma = 13,94 \text{ (Kamerlingh Onnes u. Braak, Comm. Leiden 95c),}$$

$$\beta v_m = 91,0 \text{ (Simon, ZS. f. Phys. 15, 307, 1923),}$$

$$V_\sigma = 24,93 \text{ (Kamerlingh Onnes u. Crommelin, Comm. Leiden 137 a).}$$

V_σ ergibt sich aus $d_{\sigma(\text{fest})} = 0,08077$ für $T = 11,3^\circ$ unter der Annahme, daß sich die Dichte nicht mehr erheblich mit der Temperatur ändert. Die Berechnung der δ kann hier nur nach der vollständigen Gleichung (14) bzw. (14a) erfolgen; man erhält für die Integrale J_1 in (14) und J_2 in (14a): $J_1 = 20,1$; $J_2 = 207,5$.

Damit wird:

$$\overline{\delta}_{\min} = a - 0,124 \cdot 10^{-8}$$

und

$$\overline{\delta}_{\min}^0 = a - 0,903 \cdot 10^{-8}.$$

Wasserstoff kristallisiert regulär¹⁾; wir stellen wieder wie oben eine Tabelle auf.

Tabelle 4. (Wasserstoff.)

	$a \cdot 10^8$	$\overline{\delta}_{\min} 10^8$	$\overline{\delta}_{\min}^0 10^8$
Flächenzentriert	3,870	3,746	2,967
Raumzentriert	3,763	3,641	2,860
Kubisch	3,443	3,321	2,540
Tetraedrisch	2,984	2,860	2,081

Die Spalten 3 und 4 unterscheiden sich hier so erheblich voneinander, daß eine Entscheidung über die Nullpunktsenergie durchaus möglich erscheint. Wir benutzen zum Vergleich wie oben den aus der Sutherlandschen Theorie folgenden Stoßdurchmesser σ . Mit den Werten $C = 71,7$ und $\eta_0 = 857,4 \cdot 10^{-7}$ folgt nach Boltzmann: $\sigma = 2,014 \cdot 10^{-8}$; nach Chapman: $\sigma = 2,362 \cdot 10^{-8}$.

Beachtet man, daß die Chapmansche Theorie gegenüber allen anderen Theorien der inneren Reibung ein maximales σ liefert, so sind diese Werte für σ nur mit $\overline{\delta}_{\min}^0$ verträglich, und zwar bei gleichzeitigem Vorhandensein tetraedrischer (kubischer?) Packung, die auch aus Gründen des Aufbaues als sehr wahrscheinlich angenommen werden muß. Die Abweichungen des Chapmanschen Wertes betragen für $\overline{\delta}_{\min} = 0,281$; für $\overline{\delta}_{\min}^0 = 0,498$; wollte man durch Einsetzen anderer Daten letztere zum Verschwinden bringen, so würden diese Daten erheblich außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen. Die gute

¹⁾ W. Wahl, ZS. f. phys. Chem. 84, 112, 1913.

Übereinstimmung bei Quecksilber und Argon (wie auch an anderen, nicht erwähnten Beispielen) rechtfertigt aber das Vertrauen, das wir in die Zuverlässigkeit unserer Ableitung gesetzt haben.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen stellen wir hin, daß die niedrige Schmelztemperatur des Wasserstoffs neben seinem hohen βv_m auf das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie mit erheblicher Wahrscheinlichkeit schließen läßt.

2. Troutonsche Regel und Nullpunktsenergie¹⁾.

Die Troutonsche Regel besagt, daß der Quotient aus der Verdampfungswärme am Siedepunkt (λ_s) und der Siedetemperatur (T_s) für alle Gase gleich groß ist. Sie folgt aus der Annahme, daß das Theorem der übereinstimmenden Zustände gilt und der Tatsache, daß die Siedetemperaturen in großer Annäherung übereinstimmende Temperaturen sind [$T_s \sim 0,6 T_k$]²⁾. Während sich bei den meisten Gasen der Troutonsche Koeffizient zu 20 bis 22 ergibt, treten bei den Gasen mit tiefem Siedepunkt erhebliche Abweichungen auf (siehe Tabelle, 7. Reihe).

Nehmen wir nun an, daß das Kondensat Nullpunktsenergie (E_0) besitzt, so muß dies Abweichungen von der Troutonschen Regel bedingen. Da nämlich am Siedepunkt die Nullpunktsenergie des Gases klein gegen die des Kondensats ist, wird sich letztere beim Verdampfen in thermische verwandeln müssen. Um diesen Betrag wird also die gemessene Verdampfungswärme kleiner sein als die eines Gases, das dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gehorcht. Um Anschluß an das Theorem zu gewinnen, müßten wir also $\frac{\lambda_s + E_0}{T_s}$ statt $\frac{\lambda_s}{T_s}$ bilden³⁾.

Die Nullpunktsenergie der Flüssigkeit ist nun nicht bekannt, und wir nehmen daher an, daß ihre Änderung beim Schmelzen und bei der Temperaturzunahme der Flüssigkeit klein gegen den Absolutwert ist, was bei dieser Übersichtsrechnung wohl erlaubt ist. Wir berechnen E_0 also aus dem βv (Debye) des festen Kondensats, $E_0 = \frac{9}{8} R \beta v$. Bei den zweiatomigen Gasen gibt Eucken⁴⁾ die Molwärme des festen Gases durch eine Summe von zwei identischen Debye-Funktionen wieder. Wir können hier natürlich nur die Energie der Bewegung

¹⁾ Dieses Kapitel stammt im wesentlichen von F. Simon.

²⁾ Siehe dazu Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 314.

³⁾ Andere stärkere Quanteneffekte werden am Siedepunkt nicht zu erwarten sein, da bei allen Gasen mit Ausnahme des Wasserstoffs schon unterhalb des Schmelzpunktes das Dulong-Petitsche Gesetz erfüllt ist.

⁴⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 4, 1916.

der Moleküle gegeneinander berücksichtigen und setzen daher mangels einer anderen Trennungsmöglichkeit die Nullpunktsenergie einer Debye-Funktion¹⁾ ein. Die revidierte Troutonsche Regel lautet nun:

$$\frac{\lambda_s + E_0}{T_s} \sim \frac{\lambda_s + \frac{9}{8} R \beta \nu}{T_s} \sim 20 - 22$$

Die korrigierten Troutonschen Koeffizienten zeigen jetzt ungefähr den normalen Wert. Bei den tiefsiedenden Gasen scheint der Koeffizient noch ein wenig kleiner zu sein als bei den höhersiedenden, die in dieser Tabelle nicht aufgenommen sind. Auch diese kleine

	T_s	λ_s	λ'_s	$\beta \nu$	E_0	$\frac{\lambda_s}{T_s}$	$\frac{\lambda_s + E_0}{T_s}$	$\frac{\lambda'_s + E_0}{T_s}$
He ²⁾ . .	4,29	etwa 22	—	—	(64)	5,1	(20)	—
H ₂ . . .	20,85	216 ¹⁾	243 ¹⁾	91 ¹⁾	203	10,6	20,6	21,9
Ne . . .	27,2	etwa 410 ³⁾	—	(60)	(133)	15,1	(20)	—
N ₂ . . .	77,3 ⁵⁾	1350 ⁷⁾	1427 ⁵⁾	98 ⁹⁾	218	17,5	20,3	21,3
CO . . .	81,6 ⁶⁾	1414 ⁹⁾	1496 ⁶⁾	119 ⁹⁾	266	17,3	20,6	21,7
A . . .	87,5 ⁴⁾	1520 ⁸⁾	1618 ⁴⁾	85 ⁹⁾	190	17,4	19,6	20,7
O ₂ . . .	90,1 ⁵⁾	1610 ⁷⁾	1657 ⁵⁾	118 ⁹⁾	252	17,9	20,7	21,2

Unstimmigkeit verschwindet noch, wenn man folgendes bedenkt: Aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände folgt eigentlich nicht

die Konstanz von $\frac{\lambda_s}{T_s}$, sondern von $\frac{\lambda'_s}{T_s}$, wenn $\lambda' = RT^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT}$ ist.

Setzt man die aus der Dampfdruckkurve berechneten λ' -Werte ein (Tabelle), so wird $\frac{\lambda'_s + E_0}{T_s}$ bei den tiefersiedenden Substanzen um

etwa eine Einheit größer, während bei den höhersiedenden die Änderung nur klein ist. Man kann nämlich aus der Nernstschen oder Berthelotschen Zustandsgleichung überschlagen, daß λ' um $\frac{100}{p_K}$ bzw. $\frac{180}{p_K}$ Proz. größer als λ ist. Bei kritischen Drucken von

50 bis 100 Atm., wie sie die höhersiedenden Substanzen haben, macht dies durchschnittlich 0,4 Einheiten von $\frac{\lambda_s + E_0}{T_s}$ aus.

¹⁾ Wasserstoff ist thermisch einatomig, s. Simon u. Lange, ZS. f. Phys. 15, 312, 1923.

²⁾ Nach Nernst, Theor. Chemie, S. 314.

³⁾ Nach bisher unveröffentlichten Messungen von Simon u. Lange.

⁴⁾ F. Börn, Ann. d. Phys. 69, 473, 1922.

⁵⁾ H. v. Siemens, Ann. d. Phys. 42, 871, 1913.

⁶⁾ E. v. Winning, Diss. Berlin 1919.

⁷⁾ Mittelwert von Eucken und v. Siemens.

⁸⁾ Mittelwert von Eucken und Börn.

⁹⁾ A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 4, 1916.

Die eingeklammerten Werte in der Tabelle sind, da βv nicht bekannt ist, umgekehrt aus der Abweichung des Troutonschen Koeffizienten berechnet. Helium hat danach eine relativ sehr beträchtliche Nullpunktsenergie, und es ist nach den Überlegungen des vorigen Kapitels nicht undenkbar, daß es aus diesem Grunde überhaupt nicht fest werden kann. Tatsächlich ist von Kam. Onnes trotz sehr starker Temperaturniedrigung ($0,9^{\circ}$) bisher kein Festwerden beobachtet worden. Jedenfalls müßte festes Helium ein sehr großes Atomvolumen haben.

Den gleichen Gang wie $\frac{\lambda'_s}{T_s}$ zeigt auch die Konstante a' der van der Waalsschen Dampfdruckformel: $\log\left(\frac{p_K}{p}\right) = a'\left(\frac{T_K}{T} - 1\right)$, die für höhere Drucke recht gut zu gebrauchen ist¹⁾. Man berechnet nämlich aus ihr durch Differentiation und einige kleine Umformungen:

$$a' = \frac{0,6}{2,30 R} \frac{\lambda'_s}{T_s} = \frac{1}{4,57} \left(12,6 - \frac{E_0}{T_K}\right),$$

also

$$\log\left(\frac{p_K}{p}\right) = \frac{1}{4,57} \left(12,6 - \frac{E_0}{T_K}\right) \left(\frac{T_K}{T} - 1\right).$$

Wir schließen aus den obigen Betrachtungen, daß die bei höheren reduzierten Temperaturen vorhandenen Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände auf die Existenz einer Nullpunktsenergie zurückzuführen sind.

Byk²⁾ hat schon früher gezeigt, daß die Abweichungen verschiedener Eigenschaften der Gase vom Theorem der übereinstimmenden Zustände Funktionen des sogenannten „reduzierten“ Wirkungsquantums sind. Während seine Darstellung jedoch rein formal ist und auch die funktionelle Abhängigkeit nicht ergibt, wird hier diese durch Einführung bestimmter Vorstellungen erreicht. Es soll in weiteren Arbeiten die Präzisierung und Ausdehnung dieser Anschauungen durchgeführt werden³⁾.

Berlin, den 1. Mai 1923. Phys.-chem. Institut d. Universität

¹⁾ Siehe dazu Nernst, Wärmesatz, S. 111.

²⁾ Ann. d. Phys. **66**, 157, 1921 und **69**, 161, 1922.

³⁾ Auch einige Erscheinungen der elektrischen Supraleitfähigkeit lassen sich, wie demnächst gezeigt werden soll, durch obige Vorstellungen erklären.

Oberflächenschichten bei Metallreflexion.

Von **H. Schulz** und **H. Hanemann** in Berlin.

(Eingegangen am 14. Mai 1923.)

Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen ist infolge der großen Absorption nur unter besonderen Bedingungen im durchgehenden Licht möglich. Abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Herstellung eines hinreichend dünnen Keiles und der Ungenauigkeit der Messung infolge der Kleinheit der Keil- und Ablenkungswinkel wäre noch die Frage zu erörtern, ob in so dünnen Metallschichten die gleiche Struktur anzunehmen ist, wie in einer kompakten Masse. Praktisch ist daher die Bestimmung der optischen Konstanten vorwiegend im reflektierten Licht ausgeführt worden. Man kann wohl annehmen, daß die aus den allgemeinen Formeln der elektromagnetischen Theorie abgeleiteten Ausdrücke für die Veränderungen des Schwingungszustandes einer linear einfallenden Welle streng gültig sind, so lange man es mit idealen Schichten zu tun hat. Die bisherigen Versuche scheinen diese Annahme auch zu bestätigen. Dennoch sind bei fast sämtlichen Beobachtern Abweichungen zu konstatieren, die nicht mehr als reine Beobachtungsfehler zu deuten sind, und die daher auf andere Einflüsse zurückgeführt werden müssen.

Drude hat eine ausführliche theoretische Bearbeitung dieser Frage gegeben, wobei er anknüpfend an die Erfahrungen bei nicht absorbierenden Körpern das Vorhandensein einer Oberflächenschicht voraussetzt, in welcher nach Drudes Ansicht der Brechungsexponent größer als 1 angenommen werden muß, während die Absorption innerhalb der Oberflächenschicht als klein gegenüber derjenigen im Metall betrachtet wird. Die allgemeinen Folgerungen aus dieser Theorie decken sich mit den Beobachtungen, jedoch muß beachtet werden, daß eine genaue und zuverlässige quantitative Vergleichung zwischen Theorie und Praxis bisher noch nicht vorliegt. Bei der starken Veränderlichkeit der Oberflächenschichten und dem großen Einfluß des Polier- und Reinigungsverfahrens dürfte es auch außerordentlich schwierig sein, eine Entscheidung zu treffen, ob alle die Voraussetzungen, welche Drude macht, erfüllt sind. An anderer Stelle ist bereits darauf hingewiesen worden, daß selbst für isotrope nicht absorbierende Körper die Natur der Oberflächenschichten nicht geklärt ist¹⁾. Die bisher vorliegenden Beobachtungen lassen sich ebensowohl durch Voraussetzung einer isotropen als auch einer anisotropen

¹⁾ H. Schulz, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 384, 1916.

Schicht erklären, wie sie von Kynast und Schulz angenommen wird. Diese Annahme würde sogar den Einfluß von Drucken auf den Schwingungszustand des reflektierten Lichtes zwanglos erklären können.

Für wissenschaftliche Messungen ist es naturgemäß wünschenswert, alle Versuche an Schliffen ohne Oberflächenschicht auszuführen, und in den meisten Fällen ist man daher bestrebt gewesen, durch geeignete Modifikation der Polier- und Reinigungsverfahren das Auftreten einer besonderen Oberflächenschicht zu vermeiden. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens treten bereits in der erwähnten Drudeschen Arbeit deutlich hervor. Nur unter ganz besonderen Bedingungen, die noch dazu von Metall zu Metall variieren, ist eine einigermaßen einwandfreie Oberfläche zu erzielen.

Die zweite Möglichkeit, die Oberflächenschichten auszuschalten, wäre die Ermittlung der Konstanten der Oberfläche und die rechnerische Berücksichtigung ihres Einflusses auf das reflektierte Licht. Hierfür müßte selbstverständlich die Natur der Oberflächenschicht bekannt sein. Nach Drude und ebenso nach der neueren Arbeit von Hausschild genügt eine Konstante neben der als klein vorausgesetzten Dicke. Daher wäre es möglich, Brechungs- und Absorptionszahl des Metalls als Funktion dieser zwei Größen darzustellen und aus Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln den Einfluß der Oberflächenschicht zu eliminieren. Vereinfachend ist es, daß nach Drude diese beiden Konstanten stets als Produkt auftreten und daher eigentlich nur eine Unbekannte bestimmt zu werden braucht.

Andererseits ist aber nicht einzusehen, weshalb die Oberflächenschicht in ihrer Struktur allein durch die Brechungszahl charakterisiert werden soll. Im allgemeinsten Falle müßte eine anisotrope absorbierende Schicht angenommen werden, für deren Bestimmung also vier Werte notwendig sind. Auch hierfür lassen sich Formeln aufstellen, die in relativ einfacher Weise den Einfluß der Oberflächenschicht auf die Phasendifferenz und das Amplitudenverhältnis der Hauptkomponenten darstellen. Gegenüber den Drudeschen Formeln findet man jedoch, daß die Veränderung des Phasenunterschiedes bei kleinen Einfallswinkeln im entgegengesetzten Sinne erfolgen kann wie bei größeren Einfallswinkeln, und daß somit die Drudesche Folgerung nicht unbedingt gültig ist, nach welcher für die oberflächenfreie Schicht der größte Wert des Haupteinfallswinkels anzunehmen wäre.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Struktur der Metalle selbst. Für regulär kristallisierende Metalle müßte freilich der Wert der optischen Konstanten unabhängig sein von der Größe des zur Messung benutzten Bezirkes. Für nicht reguläre Metalle aber —

und auch diese müssen trotz ihrer geringeren Zahl berücksichtigt werden — würde bei Reflexion an endlich großen idealen Oberflächen nur ein Mittelwert für Brechungs- und Absorptionszahl sich ergeben, während die wahren Werte nur an kleinen isolierten Kristallen gemessen werden können und bei diesen naturgemäß von der Lage der Achse zur Einfallsebene abhängen müßten. Eine gewisse Anisotropie der als Kristallaggregate zu betrachtenden Metalle ist aber auch bei regulären Metallen möglich, weil bei diesen die Wärmeausdehnung von der Richtung abhängig ist und daher bei unregelmäßiger Lagerung akzidentelle Anisotropie auftreten kann. Eine einfache Überlegung zeigt nun, daß bei makroskopischer Beobachtung, bei der die Fläche der Einzelkristalle gegenüber der Reflexionsfläche als klein zu betrachten ist, allein schon durch diese Anisotropien in der Nähe des Haupteinfallswinkels eine erhebliche Abweichung gegenüber dem Verhalten vollkommen homogener Schichten auftreten kann, d. h. also, es kann durch eine Anisotropie eine ähnliche Veränderung des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes bewirkt werden wie durch eine Oberflächenschicht. Demnach wäre es von Wichtigkeit, einerseits den Gang der Abweichungen von der Konstanz für Brechungsindex und Absorptionsindex bei verschiedenen Einfallswinkeln zu bestimmen und andererseits den Einfluß der Korngröße zu ermitteln. Eine Beschränkung der Beobachtungen auf die Bestimmung des Hauptazimuts und Haupteinfallswinkels dürfte also kaum jemals eine vollkommene Sicherheit dafür bieten, daß die wahren Werte der optischen Konstanten erhalten werden, zumal bei makroskopischer Beobachtung eine scheinbare Isotropie der Metalle auftreten kann, die sich bei feinerer mikroskopischer Betrachtung in eine Anisotropie verwandelt, entweder bedingt durch eine natürliche Anisotropie der Kristalle selbst oder aber durch die verschiedene Wärmeausdehnung (akzidentelle Anisotropie).

In jedem Falle ist es bedeutsam, daß diese „Verteilungsanisotropie“ ähnliche Abweichungen bedingt wie die Oberflächenschichten und daß somit in erster Annäherung sämtliche Einflüsse für makroskopische Beobachtung in ähnlichen Korrektionsformeln dargestellt werden können. Will man also die optischen Konstanten zur Charakterisierung der Metalle benutzen, so muß eine klare Scheidung zwischen makroskopischem und mikroskopischem Verhalten getroffen werden, wozu eine Ausbildung der Metallographie im polarisierten Licht Grundbedingung ist.

Optische Anstalt C. P. Goerz, Berlin-Friedenau.

Metallograph. Lab. d. techn. Hochschule Charlottenburg, März 1923.

Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft und der Remanenz von der Magnetisierungsfeldstärke.

Von J. Würschmidt in Essen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1923.)

Bestimmt man die magnetischen Eigenschaften eines ferromagnetischen Materials nach einer der gewöhnlichen Methoden, d. h. stellt man den Zusammenhang zwischen Magnetisierungsfeldstärke H und Induktion B bzw. Magnetisierung J in der sogenannten jungfräulichen Kurve und Hysteresisschleife graphisch dar, so begnügt man sich meist, die Feldstärke bis zu einem gewissen Höchstwert, etwa 300 bis 400 Gauß, zu steigern und dann den absteigenden Ast der Kurve aufzunehmen, indem man von der Erfahrungstatsache ausgeht, daß eine weitere Steigerung der Feldstärke keine weiteren Veränderungen der H - B - bzw. der H - J -Kurve mehr zur Folge hat, d. h. daß von den Feldstärken der genannten Größenordnung an remanente Magnetisierung und Koerzitivkraft unabhängig von der Feldstärke sind, indem sie ihre durch die magnetische Beschaffenheit des Körpers bedingten Maximalwerte erreicht haben.

Dieser Fall ist um so eher erreicht, je eher im allgemeinen die Magnetisierung sich ihrem Sättigungswert nähert, mithin auch, je kleiner die Koerzitivkraft des betreffenden Materials ist. Andererseits zeigen die Untersuchungen an Körpern mit besonders hoher Koerzitivkraft, z. B. an den Kobaltmangan- bzw. Kobaltmanganchromstählen, wie sie der Firma F. Krupp in Essen unter dem Namen „Koerzit“ geschützt sind, daß die Grenzwerte von Remanenz und Koerzitivkraft erst bei bedeutend höheren Magnetisierungsfeldstärken erreicht werden, als diejenigen sind, die man gewöhnlich anwandte. So fand z. B. Gumlich¹⁾, daß bei einem Kobaltmanganchromstahl mit 35 Proz. Co Remanenz und Koerzitivkraft ihren Grenzzustand erst bei einer Feldstärke von etwa 1100 Gauß erreichten, indem sich folgende zusammengehörige Werte von Maximalfeldstärke H_{\max} , Remanenz R' ²⁾ und Koerzitivkraft K ergaben (Tabelle 8, S. 150):

H_{\max}	R'	K
540	8820	217,2
820	9210	226,0
1110	9310	227,1

¹⁾ E. Gumlich, Elektrotechn. ZS. 44, 147—151, Heft 7, 1923; ZS. f. Phys. 14, 241—252, 1923.

²⁾ Die im Joch gemessene scheinbare Remanenz R' ist nur wenig kleiner als die wahre Remanenz R .

„Hieraus ergibt sich, daß die Zunahme von Remanenz und Koerzitivkraft bei einer Steigerung der magnetisierenden Feldstärke von 540 auf 820 Gauß noch 4 bis 5 Proz. beträgt, bei einer weiteren Steigerung auf 1100 Gauß nur noch 1 Proz. bzw. 0,5 Proz., so daß hier die Grenze nahezu erreicht zu sein scheint.“

Bei der Wichtigkeit dieser Tatsache für die Feststellung der magnetischen Eigenschaften aller Stahlsorten mit besonders hohen Koerzitivkräften schien es von Interesse, dieses Ergebnis an einem anderen Material von hoher Koerzitivkraft nachzuprüfen, den Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit der Remanenz bzw. Koerzitivkraft von der Feldstärke darstellen, aufzunehmen und die Kurven mit denen zu vergleichen, die sich bei einem Material von kleinerer Koerzitivkraft ergaben.

1. Untersuchtes Material und Versuchsanordnung. Untersucht wurden 1. ein Kobaltstahl mit 20 Proz. Co und Zusätzen von Cr und Mn, die ihm eine besonders hohe Koerzitivkraft verleihen (im folgenden als Koerzit II bezeichnet); 2. ein gewöhnlicher Wolframstahl mit etwa 5 Proz. W, wie man sie gewöhnlich für Dauermagnete verwendet. Nach der von mir früher beschriebenen Methode¹⁾ wurden parallelepipedische Proben von etwa 10 cm Länge an einem Elektromagneten hochmagnetisiert und dann an dem Hartmann und Braunschen Magnetisierungsapparat untersucht. Aus den Magnetisierungskurven hatten sich früher folgende Werte ergeben:

	Koerzit II	Wolframstahl
Abmessungen der Probe	9,95 . 3,00 . 1,12	10,02 . 3,62 . 1,02
Wahre Remanenz	7400	8275
Koerzitivkraft	166	74
Scheinbare Remanenz (bestimmt durch die Abmessungen der Proben und der Ein- spannvorrichtung)	6750	6650

Da die Magnetisierung der Proben an dem Elektromagneten erfolgte, so war die der Höchstmagnetisierung entsprechende Feldstärke nicht bekannt, wenn auch die Annahme berechtigt erschien, daß die beim Einschalten der Proben durch dieselben gehende Kraftlinienzahl größer ist, als einer Magnetisierungsfeldstärke von 400 Gauß entsprechen würde. Das spätere Versuchsergebnis bestätigte diese Annahme.

Bei den folgenden Versuchen wurde davon abgesehen, für jede Magnetisierungsfeldstärke wahre Remanenz und Koerzitivkraft genau

¹⁾ J. Würschmidt, ZS. f. Phys. 10, 91—110, 1922; Kruppsche Monatshefte 3, 205—209, 1922.

zu bestimmen, da hierzu jeweils die Aufnahme des entsprechenden Teiles der Magnetisierungskurven nötig gewesen wäre. An Stelle der wahren Remanenz geben wir die scheinbare Remanenz bzw. die bis auf ein geringfügiges Korrektionsglied mit ihr proportionale Größe α' , die sich aus dem abgelesenen Ausschlag α nach Tabelle 10 (ZS. f. Phys. 10, 104, 1922) ergibt. An Stelle der Koerzitivkraft, die sich gleichfalls erst aus der Magnetisierungskurve ergibt, wird der unkorrigierte Wert derselben gegeben, der durch Multiplikation des bei dem Ausschlag Null des Galvanometers durch die Entmagnetisierungsspule fließenden Stromes mit $0,4\pi$ gewonnen ist und etwa 1 bis 1,5 Proz. größer als die wahre Koerzitivkraft ist. Auch die Magnetisierungsfeldstärken sind in dieser Weise berechnet, wobei zu beachten ist, daß wegen der Scherung die wahren Feldstärken H etwas kleiner sind, als die ungescherten Werte H' . Jedoch beträgt der Unterschied bei den üblichen Dimensionen der Proben (Querschnitt 3 bis 4 cm²) selbst für eine Induktion von 10000 nur 71 bis 95 Gauß.

2. Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die mehr oder weniger stark entmagnetisierte Probe in die Einspannvorrichtung eingesetzt und die Remanenz abgelesen wurde (R'_1). Dann wurde das Feld H' angelegt und die zugehörige Induktion B' abgelesen, das Feld entfernt ($H' = 0$), die Remanenz R'_2 abgelesen, endlich das Gegenfeld so weit gesteigert (H_c), bis die Induktion Null geworden war.

Dann ergab sich bei dem Feld Null eine neue Remanenz R'_1 und der Vorgang wurde mit einem größeren Felde H' wiederholt. In der Tabelle 1 sind die Beobachtungen an dem Kobaltstahl zusammengestellt, wobei die unter R'_1 , B' und R'_2 angegebenen Größen die reduzierten Ausschläge α' sind.

Tabelle 1. (Koerzit II.)

R'_1	H'	B'	R'_2	H_c	R'_1	H'	B'	R'_2	H_c
3,64	12,6	5,20	4,15	42,5	12,01	176	39,42	20,32	125
3,94	25,1	7,16	4,71	47,7	12,66	189	42,67	22,03	129
4,50	37,7	9,02	5,34	52,8	13,22	202	46,40	24,20	133
4,99	50,2	11,08	6,11	58,2	13,93	214	49,13	25,80	136
5,48	62,8	13,30	7,02	64,1	14,47	226	51,44	27,20	139
6,04	75,4	15,64	7,79	70,4	14,92	238	53,90	28,97	141
6,67	88,0	18,25	8,86	77,7	15,10	251	56,45	29,85	143
7,44	101	20,59	9,99	84,0	15,31	264	59,00	31,17	144,5
8,07	113	23,20	11,40	91,8	15,55	276	60,81	32,05	146
8,86	126	26,20	12,74	98,4	16,09	327	67,63	34,76	150
9,71	138	29,30	14,47	106	16,27	478	—	40,07	152
10,53	151	32,49	16,36	112	16,72	578	—	41,50	153
11,32	164	35,91	18,34	119					

Hierbei war die Probe bis auf eine anfängliche Remanenz von 3,64 reduzierten Skalenteilen = 519 abs. Einheiten¹⁾ entmagnetisiert.

Aus der Tabelle 1 ist zunächst ersichtlich, daß sowohl Remanenz als auch Koerzitivkraft mit steigender Feldstärke erst stark, dann immer langsamer wachsen, daß die Remanenz bei einer Zunahme der Feldstärke von 478 auf 578 noch beträchtlich, nämlich um 3,6 Proz. ansteigt, während die Koerzitivkraft nur mehr um 0,7 Proz. ansteigt.

Bei einer (vor der Versuchsreihe vorgenommenen) Magnetisierung der Probe am Elektromagneten hatte sich eine Remanenz von 43,64 reduzierten Skalenteilen und eine Koerzitivkraft von 153 ergeben, d. h. die Magnetisierung war so hoch, daß sie einer Feldstärke von mehr als 600 Gauß entspräche.

Daß der Grenzwert der Koerzitivkraft kleiner ist, als er nach der obigen Angabe früher bestimmt worden war, ist wohl auf natürliche Alterung des Magneten zurückzuführen.

Zur Kontrolle wurde eine zweite Versuchsreihe, die sich auf noch höhere Feldstärken erstreckte, angestellt, nachdem der Magnet durch zyklisches Magnetisieren möglichst entmagnetisiert worden war. Tabelle 2 enthält die gefundenen Werte; in Fig. 1 sind die beiden die Abhängigkeit der Remanenz und der Koerzitivkraft von der Feldstärke darstellenden Kurven gezeichnet. Entsprechend dem verschiedenen Anfangszustand zeigen die Kurven der beiden Versuchsreihen anfänglich größere Abweichungen, um sich bei höheren Feldstärken immer mehr zu nähern. Wie man sieht, ist für die Koerzitivkraft etwa bei einer Feldstärke von 600 Gauß der Grenzwert schon nahezu erreicht. Da für die Koerzitivkraft keine Scherung auftritt, ist auch die innere Feldstärke hierbei 600 Gauß; es ergibt sich also das Resultat:

Magnetstahl mit einer Koerzitivkraft von der Größenordnung 160 ist mindestens etwa bis 600 Gauß zu magnetisieren, um den wahren Wert der Koerzitivkraft zu erhalten.

Bei der scheinbaren Remanenz ist auch bei dieser Feldstärke der Höchstwert zwar noch nicht erreicht; auch bei 1000 Gauß ist dies noch nicht vollständig der Fall; jedoch beträgt von 880 bis 980 Gauß die Zunahme nur noch $\frac{1}{4}$ Proz. Beachtet man noch, daß der Wert 43,16 reduzierte Skalenteile etwa 6000 abs. Einheiten entspricht, und daß die Entmagnetisierungslinie durch die Größe $\alpha_1 = 0,0061 \cdot \frac{3,36}{2,53}$ (a. a. O., S. 108 und 110) = 0,0080 bestimmt ist, so ergibt sich als

¹⁾ Da der Querschnitt der Probe $q = 3,36 \text{ cm}^2$ beträgt, erhält man die Remanenz durch Multiplikation des reduzierten Ausschlags mit $480/q$ (vgl. a. a. O., S. 107).

Tabelle 2. (Koerzit II.)

R'_1	H'	B'	R'_2	H_c	R'_1	H'	B'	R'_2	H_c
0	12,6	1,33	0,28	—	12,50	202	45,56	23,20	126
—	25,1	2,68	0,35	—	13,30	214	48,68	25,10	131
—	37,7	4,78	1,12	—	14,02	227	51,44	26,90	135
—	50,2	6,95	1,89	—	14,56	239	53,90	28,31	138
—	62,8	9,34	3,00	28,6	15,01	251	56,84	29,85	141
2,52	75,4	11,72	4,08	36,4	15,28	283	62,23	33,20	143
3,40	88,0	14,38	5,83	45,8	15,91	314	66,80	34,52	146
4,29	101	17,26	6,53	54,3	16,09	346	70,70	36,17	148
5,20	113	20,14	8,00	65,1	16,45	377	74,30	37,34	149
6,25	126	23,01	9,71	76,0	16,63	440	—	39,29	151
7,30	138	26,40	11,64	86,2	16,81	503	—	40,59	152
8,49	151	30,18	13,48	96,2	16,99	628	—	42,22	153
9,57	164	34,40	16,45	107	17,08	754	—	42,80	153
10,84	176	37,47	18,25	115	17,17	880	—	43,16	153
11,72	189	41,37	20,50	122	17,26	980	—	43,28	153

Scherungsbetrag $0,0080 \cdot 6000 = 40$, d. h. die wahre (innere) Feldstärke H ist um etwa 40 Gauß kleiner als die gemessene Feldstärke H' .

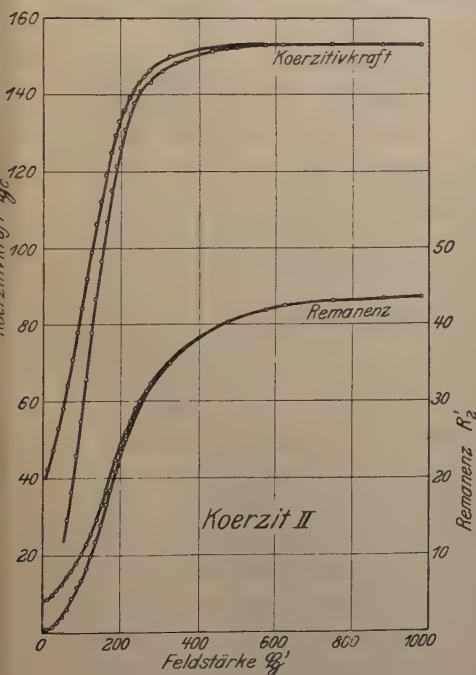


Fig. 1.

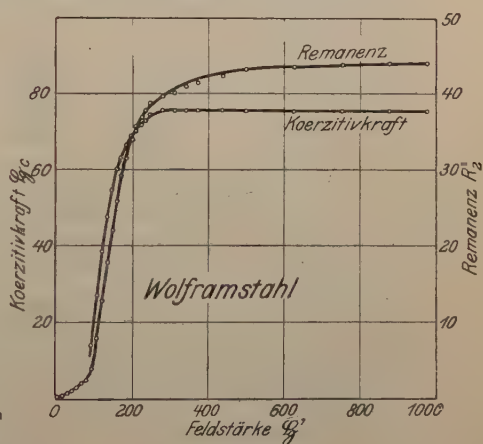


Fig. 2.

Um somit den wahren Wert der Remanenz zu erhalten, empfiehlt sich bei Stahlsorten mit einer Koerzitivkraft von der Größenordnung 160 eine Magnetisierung bis zur Feldstärke 900 bis 1000 Gauß.

Allerdings ist zu beachten, daß die Magnetisierungsspule nur einen Teil der Probe umgibt, daß also die durch sie erreichte Magnetisierung

einer geringeren mittleren Feldstärke entspricht, als sich aus Stromstärke und Windungszahl ergibt; immerhin aber zeigen die beiden Versuchsreihen, wie berechtigt der Gumlichsche Vorschlag höherer Magnetisierungsfeldstärken bei Materialien mit hohen Koerzitivkräften ist.

Die folgende Tabelle 3 und die nach ihr gezeichnete Fig. 2 enthält die Ergebnisse an dem Wolframstahl.

Tabelle 3. (Wolframstahl.)

R'_1	H'	B'	R'_2	H_c	R_1	H'	B'	R_2	H_c
0	12,6	2,16	0,14	—	14,20	202	—	34,04	68,5
—	25,1	5,20	0,49	—	14,65	214	—	35,52	70,4
—	37,7	8,07	0,70	—	15,10	227	—	36,69	71,7
—	50,2	11,16	1,05	—	15,37	239	—	37,73	72,9
—	62,8	14,56	1,40	—	15,55	251	—	38,77	74,2
—	75,4	17,98	1,80	—	15,82	283	—	39,50	75,4
—	88,0	21,40	2,16	—	15,91	314	—	40,07	75,4
—	101	25,80	3,80	13,8	16,09	346	—	40,85	75,4
2,52	113	33,68	7,93	27,0	16,18	377	—	41,37	75,4
5,06	126	41,76	12,83	38,5	16,36	440	—	42,41	75,4
7,51	138	49,35	17,80	47,8	16,45	503	—	43,28	75,4
9,50	151	56,58	22,12	54,5	16,54	628	—	43,52	75,4
11,24	164	63,11	25,90	59,9	16,63	754	—	43,88	75,4
12,43	176	68,94	29,19	63,4	16,63	880	—	44,00	75,4
13,30	189	73,90	31,72	66,5	16,63	980	—	44,00	75,4

Aus der Tabelle 3 und der Fig. 2 geht hervor, daß bei einem Stahl mit der Koerzitivkraft von der Größenordnung 75 eine Magnetisierungsstärke von 300 Gauß genügt, um den wahren Wert der Koerzitivkraft zu erhalten, daß dagegen die Remanenz sich bei dieser Feldstärke noch um etwa 10 Proz. zu klein ergibt. Um den Grenzwert der Remanenz zu erhalten, empfiehlt sich auch hier die Verwendung größerer Feldstärken, nämlich von etwa 700 bis 800 Gauß.

Zusammenfassung. Koerzitivkraft und Remanenz wurden in ihrer Abhängigkeit von der Magnetisierungsfeldstärke untersucht, und es wurde gezeigt, daß bei einer Koerzitivkraft von der Größenordnung 75 eine Magnetisierungsfeldstärke von 300 Gauß genügt, um den wahren Wert der Koerzitivkraft zu erhalten, während bei einer Koerzitivkraft von der Größenordnung 160 eine Feldstärke von etwa 600 Gauß erforderlich ist. Bei einer Koerzitivkraft von der Größenordnung 220 ist nach Gumlich eine Feldstärke von etwa 1100 Gauß nötig. Um die wahren Grenzwerte der Remanenzen zu erhalten, empfiehlt es sich, die Feldstärken noch bedeutend höher zu wählen.

Essen, Versuchsanstalt (Phys. Abt.) der Fried. Krupp A.-G.

Polare und axiale Vektoren in der Physik.

Äußerung zu den Bemerkungen von L. Prandtl.

Von **Fritz Emde** in Stuttgart.

(Eingegangen am 14. Mai 1923.)

In der praktischen Hauptsache, die der Zweck meiner Ausführungen war, stimmt Herr Prandtl erfreulicherweise mit mir überein, nämlich daß „die formale Vektoranalysis des Physikers mit einer einzigen Art von Vektoren auskommt“. Damit könnte man sich begnügen und alles weitere auf sich beruhen lassen. Da aber die Frage der Klassifizierbarkeit der physikalischen Vektoren einmal angeschnitten ist, wäre es doch wohl nicht richtig, sie absichtlich unentschieden zu lassen. Deswegen seien noch die folgenden Ausführungen erlaubt.

1. Um zu einem Kriterium dafür zu gelangen, ob ein vorgelegter physikalischer Vektor ein polarer oder ein axialer ist, sucht Herr Prandtl Erscheinungen heranzuziehen, die beim Vorzeichenwechsel Änderungen qualitativer Art erfahren. Qualitative Unterschiede sollen für die polare Natur des Vektors sprechen, das Fehlen solcher Unterschiede für die axiale. So werde beispielsweise außer Zweifel gesetzt, daß die elektrische Feldstärke ein polarer Vektor sei.

Eine Ansicht, die mit den elektrischen Polaritätsunterschieden in Widerspruch stünde, wäre allerdings verfehlt. Aber wenn aus dem Vorhandensein qualitativer Unterschiede überhaupt ein Schluß gezogen werden soll, so könnte es doch nur der sein, daß die elektrische Feldstärke gar kein Vektor ist. Denn ein polarer Vektor ändert bei einer Umkehrung ebensowenig seine Qualitäten wie ein axialer. Hat etwa eine vorwärts gerichtete Geschwindigkeit andere Eigenschaften als eine rückwärts gerichtete? In Wirklichkeit ist es wohl so, daß man von einem so einfachen geometrischen Begriff, wie es ein Vektor ist, physikalisch nicht zuviel verlangen darf. Wenn sich bei einer Richtungsumkehr Qualitätsänderungen zeigen, so vermag der Vektorbegriff diese nicht in sich aufzunehmen, sie müssen daneben besonders aufgezählt werden. Aus Qualitätsänderungen bei Richtungs-umkehr könnte man also weder schließen, daß die elektrische Feldstärke ein polarer Vektor ist, noch daß sie überhaupt kein Vektor ist.

Überdies zeigt nicht die elektrische Feldstärke verschiedenes Verhalten bei einer Vorzeichenänderung, sondern die Elektrizität. Sonst hätte man ja geradezu eine Anisotropie des Raumes. Ein elektrisches Wechselfeld, etwa eine elektromagnetische Welle, müßte

im leeren Raum eine Ventilwirkung zeigen. Es fehlt demnach auch jede Grundlage für Schlüsse der vorhin angegebenen Art.

2. Herr Prandtl nennt die Gründe für meine Ansicht, daß sich die physikalischen Vektoren nicht ohne Willkür in polare und axiale einteilen lassen, mit Recht formal. Kann man aber eine so extrem formale Frage, wie die vorliegende, anders als durch formale Gründe entscheiden? Es mag einem physikalisch unannehmbar erscheinen, für das Volumen auch negative Zahlen zuzulassen. Wer sich aber einmal auf die Unterscheidung zwischen geraden und ungeraden Skalaren eingelassen hat, muß diese Unterscheidung auch folgerichtig durchführen und darf sie nicht ablehnen, wo sie ihm nicht paßt, wie z. B. beim Volumen oder bei der Masse.

3. Die Inhomogenität der Gleichung $\mathfrak{B} = \text{rot } \mathfrak{B}$ in den Dimensionen hatte ich natürlich nicht übersehen, jedoch zugelassen, um das Wesentliche hervorzuheben. Die Berichtigung in den Dimensionen erspart Herrn Prandtl nicht die Einführung der umkehrenden „1*“.

4. Brauchen wir hier wirklich das schwere Geschütz des Kleinschen Prinzips? Es handelt sich doch nur um die einfache Frage, ob ein vorgelegter physikalischer Vektor richtiger auf eine Verschiebungsgeschwindigkeit oder auf eine Drehungsgeschwindigkeit abzubilden ist. Sie läuft darauf hinaus, ob der die Abbildung vermittelnde Skalar (z. B. die Masse) physikalisch nachweisbar ein gerader oder ein ungerader ist. Eben dies läßt sich nach meiner Meinung nicht mit Sicherheit und ohne Willkür physikalisch nachweisen. Ich glaube nicht, daß für unsere einfache Frage die Gruppentheorie mehr leistet als eine deutliche geometrische Vorstellung, sei es, um diese Frage verständlich zu machen, sei es, um sie zu beantworten.

Nach allem muß ich bei der Ansicht bleiben, daß sich die physikalischen Vektoren nicht ohne Willkür auf zwei Klassen: polare und axiale Vektoren verteilen lassen.

Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Günther-Schulze über die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung¹⁾.

Von R. Seeliger in Greifswald.

(Eingegangen am 24. Mai 1923.)

Herr Günther-Schulze hat kürzlich in dieser Zeitschrift unter dem obigen Titel eine Untersuchung veröffentlicht, die neben an sich dankenswerten Messungen der Energieausbeute an der Kathode der Glimmentladung sehr weitreichende theoretische Folgerungen enthält; denn diese würden, wenn richtig, die Grundlagen aller bisherigen Anschauungen über die Verhältnisse im Kathodendunkelraum als irrtümlich erweisen und gänzlich neue Ausblicke für die Theorie des Kathodenfalls eröffnen. Diesen Folgerungen kann ich nun leider zum größten Teil und gerade in ihren wesentlichen Punkten nicht zustimmen; da wir hier bereits seit längerer Zeit mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen über denselben Gegenstand beschäftigt sind (worüber die Herren Klahre und Schmekel, a. a. O. berichten werden), möchte ich im folgenden einige Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Günther-Schulze machen. Bezüglich des Beobachtungsmaterials und der Literaturangaben über den normalen Kathodenfall verweise ich auf meine zusammenfassende Darstellung²⁾.

Die Kritik von Herrn Günther-Schulze an den bisherigen Vorstellungen über die Vorgänge vor der Kathode einer regulären Glimmentladung fußt darauf, daß die Energieausbeute an der Kathodenoberfläche nach einer von ihm durchgeführten Betrachtung über die Zusammenstöße zwischen den positiven Ionen und den Gasmolekülen im Dunkelraum sich beträchtlich kleiner ergibt als aus seinen direkten Messungen und aus der von anderen Forschern mehrfach untersuchten Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen. Diese vermeintliche Unstimmigkeit sucht dann Herr Günther-Schulze zu vermeiden durch die Annahme, daß die Gastemperatur im Dunkelraum wesentlich höher, die Gasdichte und damit die Zahl der Zusammenstöße also wesentlich kleiner ist, als dies bisher stets angenommen wurde. Nach seiner Ansicht soll der Dunkelraum nur einige wenige freie Molekülweglängen umfassen und es soll für die Glimmentladung eine so hohe Temperatur der Kathode Vorbedingung sein, daß die positiven Ionen

¹⁾ A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **15**, 8, 1923.

²⁾ R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **19**, 222, 1923.

die zur Stoßionisation notwendige freie Weglänge erhalten; die normale Stromdichte soll die Mindestenergie bedingen, die zur genügenden Erwärmung der Kathode notwendig ist.

Was zunächst den Ausgangspunkt dieser Überlegungen anlangt, so scheint mir bei genauerer Betrachtung der Sachlage kein Grund für einen solchen Widerspruch zwischen tatsächlicher und errechneter Energieausbeute vorzuliegen und lediglich durch die irrtümlichen Ansätze für die Kinetik der positiven Ionen gegeben zu sein, von denen Herr Günther-Schulze Gebrauch macht. Nach allen Erfahrungen an Kanalstrahlenteilchen verhalten sich diese, ganz abgesehen davon, daß sie nicht alle positiv geladen, sondern zum Teil auch neutral sind, durchaus nicht wie elastische Kugeln, auf welche die geometrischen Gesetze des mechanischen Stoßes anzuwenden sind. Die Sachlage ist vielmehr die, daß die Kanalstrahlenteilchen in der Hauptsache bei den mit Umladung verbundenen Stößen nur sehr kleine Geschwindigkeitsverluste und Ablenkungen erleiden und daß sie ohne merklichen vorhergehenden Geschwindigkeitsverlust bei den absorbierenden Stößen absorbiert werden. Außerdem ist nur für die umladenden Stöße die freie Weglänge von der Größenordnung der freien Molekülweglängen, für die absorbierenden Stöße aber sehr viel größer. Für Ionengeschwindigkeiten, die höheren anomalen Kathodenfällen entsprechen, sind diese Eigenschaften der Kanalstrahlen auf die Glimmentladung wohl direkt quantitativ übertragbar, für die kleinen, dem normalen Kathodenfall entsprechenden, liegt zwar ein ähnlich durchgearbeitetes Beobachtungsmaterial noch nicht vor, es deuten aber einige qualitative Beobachtungen (z. B. die von Dempster) darauf hin, daß auch hier die Dinge im wesentlichen nicht anders liegen. Jedenfalls geben die bisherigen Untersuchungen über die Kinetik der Kanalstrahlen (d. h. der positiven Ionen) keine Veranlassung zu Schwierigkeiten der von Herrn Günther-Schulze angenommenen Art, sie scheinen mir vielmehr in durchaus befriedigender Übereinstimmung mit den von ihm herangezogenen Daten über Energieausbeute und Geschwindigkeitsverteilung zu sein.

Was unabhängig davon die Temperaturen der Kathode und des Gases im Dunkelraum anlangt, so haben alle direkten Messungen bisher ergeben, daß diese die Temperatur der Umgebung unter normalen Bedingungen nur wenig, nämlich um kaum mehr als etwa 100° überschreiten. (Daß in speziellen Fällen die Temperatur der Kathode beliebig, bis zum Schmelzen oder Verdampfen des Kathodenmaterials, gesteigert werden kann, ist selbstverständlich, in diesem Zusammenhang aber ohne Interesse.) Man könnte also nur annehmen, daß alle

diese Temperaturmessungen für die wahre Gastemperatur im Dunkelraum erheblich gefälschte Werte ergeben haben, und daß auch die Temperatur der Kathode wesentlich niedriger als die der anliegenden Gasschichten ist. Die genauere Durchrechnung der Wärmeleitungs- und Strahlungsvorgänge vor der Kathode hat uns jedoch gezeigt, daß zu derartigen Annahmen außer in ganz speziellen ad hoc konstruierten Fällen kein Grund ist. Da die diesbezüglichen ziemlich langwierigen Rechnungen, wie eingangs erwähnt, a. a. O. mitgeteilt werden sollen, möchte ich hier nur zwei einfache Versuche anführen, die unabhängig von jeder Theorie eindeutig gegen die Folgerungen von Herrn Günther-Schulze sprechen dürften. Man kann die Umgebung des Dunkelraums, d. h. die Kathode und die Rohrwände, erfahrungsgemäß sogar mit flüssiger Luft kühlen, ohne den Kathodenfall wesentlich zu beeinflussen, könnte aber gegen die Beweiskraft dieses Versuches einwenden, daß die Wirkung einer solchen Kühlung auf die Gastemperatur selbst quantitativ nicht zu übersehen ist. Solche Einwendungen fallen fort, wenn man durch geeignete Form der Entladungsröhre dafür sorgt, daß unter allen Umständen die Gasdichte im Dunkelraum konstant bleibt. Dies gelingt am einfachsten mit Hilfe zweier lumenfüllender Elektroden, die sich in einem Abstand gegenüberstehen, der nur wenig größer als die Dunkelraumlänge ist, und man findet auch dann vollkommen normale Ausbildung des Dunkelraums und des Glimmraums und bei richtiger Wahl der Entladungsbedingungen normalen Kathodenfall. Ich sehe keine Möglichkeit, diesen Versuch unter Bezugnahme auf die Ansichten von Herrn Günther-Schulze anders zu deuten als dadurch, daß im Dunkelraum die Gasdichte durchaus nicht wesentlich kleiner sein muß als sie bei demselben manometrischen Druck im kalten Gas wäre. Ein zweiter Versuch scheint mir unmittelbar zu zeigen, daß die Gastemperatur im Dunkelraum nicht wesentlich höher ist als die Temperatur der Kathode. Man kann die Abhängigkeit des anomalen Kathodenfalles von der Gasdichte direkt bestimmen und kann daraus (wenn das Entladungsgefäß genügend groß ist) und aus der spontanen Erhöhung des Falles nach dem Zünden mit zunehmender Erwärmung der Kathode und des Gases auf die Abnahme der mittleren Gasdichte im Dunkelraum schließen. Zahlreiche Messungen verschiedenster Art, die ich in letzter Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Hysteresis der Glimmentladung durchgeführt habe, haben nun stets ergeben, daß die der Abnahme der Gasdichte äquivalente Temperatursteigerung in guter Übereinstimmung ist mit den Ergebnissen direkter Temperaturmessung durch Thermoelement oder Bolometer. So z. B. erhielt ich bei un-

gefähr dreifach-normaler Stromdichte, entsprechend einem den normalen um etwa 30 Proz. überschreitenden Kathodenfall, eine Dichteänderung von etwa 20 Proz., die einer Temperaturerhöhung des Gases von etwa 80° entsprechen würde.

Zum Schluß teilt Herr Günther-Schulze noch Beobachtungen über eine Erhöhung des normalen Kathodenfalles durch Heizung der Kathode mit. Diese widersprechen allen bisherigen derartigen Beobachtungen, die stets Unabhängigkeit des normalen Kathodenfalles (nicht natürlich der normalen Stromdichte und der Dunkelraumlänge!) vom Druck ergeben haben. Ich kann nach meinen Erfahrungen nur annehmen, daß Herr Günther-Schulze hier bereits im Gebiet des anomalen Falles beobachtet hat, bzw. daß der vor der Heizung normale Fall mit zunehmender Erwärmung der Kathode anomal geworden ist.

Die Beugung der Röntgenstrahlen in mikrokristallinen Strukturen.

Von N. Uspenski und S. Konobejewski in Moskau.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1923.)

Die mikrokristallinen Strukturen werden mittels Röntgenstrahlen zurzeit von mehreren Beobachtern untersucht, von denen vor allem Herzog, Mark, Polanyi und Weissenberg genannt sein mögen.

Die vorliegende Arbeit¹⁾ beschäftigt sich mit gewalzten Metallfolien, Platin 0,05 mm, Aluminium 0,2 mm, Kupfer 0,05 mm und Eisen 0,2 mm dick. Die Versuchsanordnung war, abgesehen von Einzelheiten, die sonst übliche.

Die ersten von uns mit Coolidge-Röhren erhaltenen Röntgenogramme waren mit den früher von Hupka²⁾, Keene³⁾, Laub⁴⁾ und Schmidt⁵⁾ beschriebenen identisch. Bei näherer Betrachtung der Röntgenogramme kamen wir zu der Überzeugung, daß sie als den Röntgenogrammen rotierender Kristalle ähnlich aufgefaßt werden können.

Beim senkrechten Auftreffen der Strahlen auf die Platte weist das Röntgenbild fast in allen Fällen zwei Symmetrielinien auf und kann mit Hilfe dieser Linien in vier ganz gleiche Quadranten geteilt werden. Dabei ist das Erscheinen von zwei scharf ausgeprägten Streifen an der Grenze des ersten und zweiten, bzw. des dritten und vierten Quadranten charakteristisch. Wird die Platte während der Belichtung um eine zu diesem Streifen senkrechte Achse gedreht, so verändert sich das allgemeine Aussehen des Röntgenbildes nicht, dreht man sie dagegen um eine zu den Grenzstreifen parallele Achse, so verändert sich die Figur, von den zwei Symmetrielinien bleibt nur eine zurück; durch die Drehung um diese Achse bekommt die Figur,

¹⁾ Die Arbeit war bereits vor drei Jahren druckfertig und wurde am 12. und 26. Februar und am 30. April 1920 in einer Sitzung der Moskauer Lebedew-Gesellschaft vorgetragen.

²⁾ E. Hupka, Phys. ZS. **14**, 623, 1913.

³⁾ H. B. Keene, ebenda **14**, 903, 1913.

⁴⁾ J. Laub, ebenda **15**, 140, 1914.

⁵⁾ K. E. F. Schmidt, ebenda **17**, 554, 1916.

was selbstverständlich ist, ein verschwommenes Aussehen. Dieser Umstand ermöglicht in jedem einzelnen Fall in der Ebene der Platte zwei senkrecht zueinander physikalisch bestimmte Achsen auszusondern. Im weiteren werden diese als x - und y -Koordinatenachsen benutzt.

Identifiziert man die radialen Streifen der Strahlenfigur des Röntgenbildes mit den Spektren der Röntgenstrahlen von verschiedenen Ebenen des Raumgitters der Metalkristalle, so gewahrt man unschwer eine Ähnlichkeit zwischen den erhaltenen Röntgenbildern und den Röntgenbildern rotierender Kristalle¹⁾ und dieses veranlaßt wiederum, die Struktur dünner Metallplatten als ein in bezug auf den auffallenden Röntgenstrahl dem rotierenden Kristall äquivalentes System anzusehen. Eine solche Anordnung hat man z. B. vor sich, wenn die einzelnen kleinen Kristalle mit einer ihrer kristallographischen Achsen einer

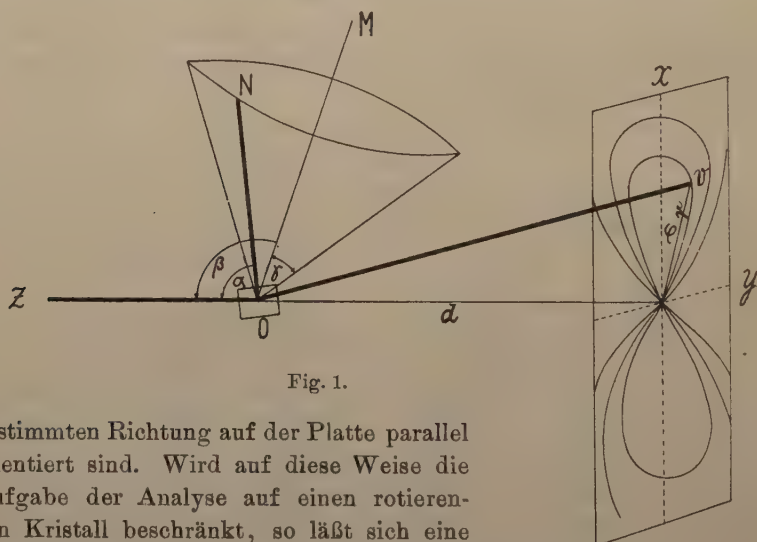


Fig. 1.

bestimmten Richtung auf der Platte parallel orientiert sind. Wird auf diese Weise die Aufgabe der Analyse auf einen rotierenden Kristall beschränkt, so läßt sich eine Reihe von Fragen, die sich auf den feineren Bau der zu untersuchenden mikrokristallinen Objekte beziehen, leicht beantworten.

Wie bekannt, „reflektiert“ eine kristallographische Fläche den heterogenen Röntgenstrahl nach den Gesetzen der gewöhnlichen optischen Reflexion.

Stellen wir uns daher zu allererst die Aufgabe, die Kurven zu finden, welche ein von einem Spiegel reflektierter Strahl auf einem

¹⁾ Siehe z. B. de Broglie, C. R., 1913.

senkrecht zum einfallenden Strahl gestellten Schirm zeichnet. Aus Fig. 1 ersieht man die Richtung des einfallenden Strahles ZO , die der Senkrechten zum rotierenden Spiegel NO , welche eine konische Oberfläche umschreibt, und die des reflektierten Strahles OV . Bezeichnen wir den Einfallswinkel mit α , den zwischen dem einfallenden Strahl und der Drehungsachse befindlichen Winkel mit β und den Winkel zwischen dieser Achse und der Senkrechten zum reflektierenden Spiegel mit γ , so finden wir für die Koordinaten der Kurve des Schnittpunktes des reflektierenden Strahles mit dem Schirm, Fig. 1, leicht die Gleichungen:

$$r = -d \operatorname{tg} 2\alpha, \quad (1)$$

$$\varphi = \arccos \left(\pm \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cdot \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \right). \quad (2)$$

Die allgemeine Gestalt der erhaltenen Kurven ist in Fig. 2 dargestellt. Wenn man die Verminderung der Helligkeit der vom Zentrum

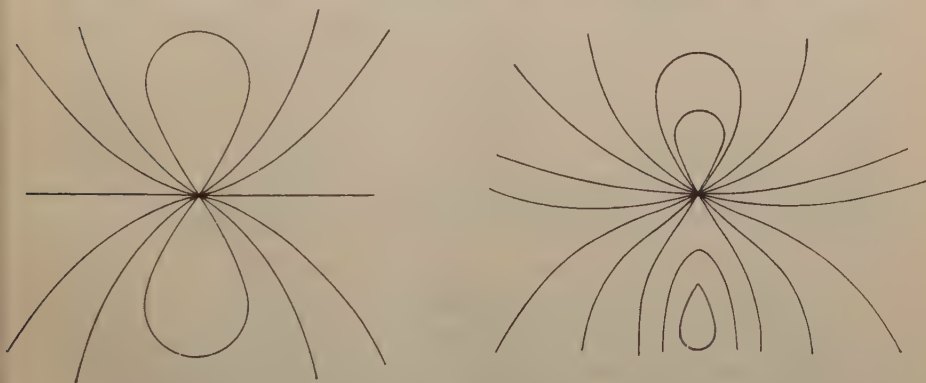


Fig. 2.

entfernter gelegenen Teile der Kurven in Betracht zieht, sowohl infolge der Kosinusverhältnisse, als auch der allgemeinen Gesetze der Reflexion der Röntgenstrahlen, so begreift man leicht, daß die bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen in einem rotierenden Kristall beobachteten Bilder tatsächlich eine radiale Strahlenfigur haben müssen.

Formel (2) enthält den Winkel γ , d. h. den Winkel, der die Lage der Reflexionsebene zur Drehungsachse bestimmt; β ist in den meisten Fällen bekannt, α findet man aus (1); somit ergibt sich γ aus der Gleichung

$$\cos \gamma = \cos \varphi \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta + \cos \alpha \cdot \cos \beta.$$

γ hat eine wichtige Bedeutung, da man nach seiner Bestimmung für verschiedene kristallographische Ebenen sowohl über die Struktur des

Raumgitters der Kristalle, als auch über die Orientierung dieser Drehungsachse ein Urteil erhält.

$\cos \gamma$ hängt mit den Indizes der Reflexionsebene h, k, l und mit den Kosinussen der Winkel zusammen, die die Drehungsachse und die Kanten a, b, c der Grundzellen der Kristalle a, b, c bilden; dieser Zusammenhang wird beim regulären System folgendermaßen ausgedrückt:

$$\cos \gamma = \frac{ah + bk + cl}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3)$$

Besitzt die Drehungsachse bestimmte kristallographische Eigenschaften, d. h. durchschneidet sie zwei Gitterknoten mit den Koordinaten 000 und $\xi d, \eta d$ und ζd , wo d den Parameter des Gitters und ξ, η und ζ ganze Zahlen bedeuten, so ist

$$a = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}$$

usw. Die Bedingung für die Möglichkeit der Anwendung der Formel (3)

$$\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \text{const}$$

für eine gegebene Linie von der Wellenlänge λ und für verschiedene Spektren ist in allen Fällen erfüllt, und dies zeugt davon, daß die Kristalle der untersuchten Metalle Al, Cu und Pt zum regulären System gehören.

Aluminium. Die Röntgenbilder des Al-Blechtes (Fig. 3 und 4) können als Kombination von Radialstreifen mit konzentrischen Ringen betrachtet werden. In Fig. 4, die ein mittels Rh-Strahlen aufgenommenes Röntgenbild darstellt, treten jedoch die einzelnen Maxima schärfer hervor und ist der allgemeine Hintergrund ein relativ schwacher, was mit dem monochromatischen Charakter der Rh-Strahlung in Zusammenhang steht. Die Spalten 2, 3 und 4 der Tabelle 1, die sich auf Fig. 4 bezieht, enthalten: Spalte 2 die Kosinusse der einfallenden Strahlen, die an der Oberfläche eines Kegels liegen, der nach einem gegebenen Kreise die photographische Platte durchschneidet; Spalte 3 die Indizes der entsprechenden reflektierenden Fläche, und Spalte 4 den Ausdruck $\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, der für die Kristalle des regulären Systems für eine und dieselbe Wellenlänge einen konstanten Wert haben muß. In der Tabelle sind nur die Angaben für die allerhellste Linie des Rhodiums λ_α mit der Wellenlänge

Tabelle 1.

Lfd. Nr.	$\cos \alpha$	Indizes h, k, l	$\cos \alpha$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	γ		berechnet nach arc cos $2 \frac{h+k+l}{\sqrt{6 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}$	$\cos \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)$
				für den durch- fallenden Strahl	für den reflek- tierten Strahl		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,130	(111) — 8	0,075 ₀	21° 20'	—	19° 28'	0 0
2		111		90° —	—	90° —	0 0
3		111		—	64° 12'	61° 52'	0,816 54° 44'
4	0,153	(200) — 6	0,076 ₄	36° 30'	—	35° 27'	0 0
5		020		—	— ¹⁾	65° 54'	0,707 45°
6	0,213	(220) — 12	0,075 ₄	—	30°	30° —	0,5 30°
7		220, 202		52° 26'	—	54° 44'	0 0
8		022		74° 14'	—	73° 13'	0,5 30°
9		220, 202		—	90°	90° —	0,1 90°
10	0,251	(113) — 24	0,075 ₇	41° 22'	—	42° 24'	0,426 25° 15'
11		113, 131		— ²⁾	—	14° 8'	0 0
12		311		63° 23'	—	60° 30'	0 0
13		311		—	—	90° —	0,727 46° 40'
14		131, 113		74° 14'	2°	75° 45'	0,426 25° 15'
15	0,261	(222) — 8	0,075 ₈	— ³⁾	—	19° 28'	0 0
16		222		90° —	—	90° —	0 0
17		222, 222		—	—	61° 52'	0,816 54° 44'
18	0,303	(400) — 6	0,075 ₈	T	—	35° 27'	0 0
19		040, 004		51° 07'?	—	65° 54'	0,707 45'
20	0,331	(331) — 24	0,075 ₉	21° 12'	—	20° 31'	0,324 18° 50'
21		331, 313		38° 29'	—	41° 28'	0 0
22		133		—	—	68° —	0,649 40° 30'
		331, 313		67° 44'	—	—	0 0

¹⁾ Beim Einfallen des Strahles unter einem Winkel von 120° zur Oberfläche der Platte erscheint in den Quadranten I und IV ein Streifen, der $\gamma = 69° 1'$ entspricht.

²⁾ Das Fehlen eines Maximums erklärt sich aus der Analyse der Formel $\cos \varphi = \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}$, wo für φ beim Eintragen der Werte aus 2 und 7 ein imaginärer Wert erhalten wird, d. h. die Kurve schließt sich vor dem Durchschneiden des Kreises (118).

³⁾ Infolge der geringen Größe von φ ist es unmöglich, ihn mit nennenswerter Genauigkeit zu messen.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Lfd. Nr.	$\cos \alpha$	Indizes h, k, l	$\cos \alpha$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	γ			$\cos\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)$
				für den durch- fallenden Strahl	für den reflek- tierten Strahl	berechnet nach $\frac{\arccos}{2h+k+l}$ $\sqrt{6} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
23	0,338	133, 133 331, 313 (420) — 24	0,075 ₆	— 79° 48'	—	79° 13'	0,973 77° — 0 324 18° 50'
24		420, 402		24° 14'	—	20° 6'	0,316 18° 30'
25		204, 240		—	—	43° 5'	0,632 39° 10'
26		420, 402		57° 50'	—	56° 47'	0,316 18° 30'
27	0,371	204, 240	0,075 ₇	90° —	—	90° —	0,632 39° 10'
28		042, 024		—	—	79° 29'	0,949 71° 30'
29		(422) — 24 422		—	—	0	—
30		242, 224		34° 19'	—	33° 33'	0,289 16° 50'
31	0,394	422, 422	0,075 ₉	49° 20'	—	48° 12'	0,577 35° 15'
32		242, 224		—	—	60° —	0,866 60° —
33		422		—	—	70° 32'	0 0
34		242, 224 242, 224		79° 55'	—	80° 24'	0,289 16° 50'
		(333) und (115)		—	—		0,866 60° —

0,619 bis $0,615 \times 10^{-8}$ [nach Siegbahn und Friman¹⁾] angeführt.

Die Zahlen der Spalte 4 zeigen, daß der Wert $\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ für Al-

Kristalle nahezu konstant ist, indem er zwischen 0,75 bis 0,76₄ schwankt, was für die Zugehörigkeit zum regulären System spricht. Im weiteren finden wir auf diese Weise²⁾, daß als Grundzelle des Raumgitters der Aluminiumkristalle der Würfel mit zentrierten Kanten anzunehmen ist. Spalte 4 ermöglicht den Parameter dieses Gitters zu bestimmen. Nimmt man die mittlere Wellenlänge von λ_{a_1} und $\lambda_{a_2} = \frac{0,619 + 0,615}{2} \times 10^{-8}$ und dividiert sie durch den Durchschnittswert der vierten Spalte $0,075 \times 2$, so erhält man für d den Wert

$$d = 4,07 \times 10^{-8},$$

was mit den von Scherrer³⁾ erhaltenen Resultaten vollkommen übereinstimmt.

¹⁾ M. Siegbahn und E. Friman, Ann. d. Phys. (4) **49**, 611, 1916.

²⁾ P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. **17**, 277, 1916.

³⁾ P. Scherrer, ebenda **19**, 23, 1918.

Spalte 5, 6, 7 geben die Werte der zwischen der Drehungsachse (der Orientation) der Mikrokristalle und der Senkrechten zur reflektierenden kristallographischen Fläche liegenden Winkel. In Spalte 5 und 6 sind die Versuchsergebnisse angeführt, die auf Grund von (2) für den einfallenden und den von der äußeren Oberfläche der Platte reflektierten Strahl gefunden worden sind; in Spalte 7 ist γ nach Formel (3) berechnet, wobei als Drehungsachse die Achse mit den Koordinaten 211 gewählt wurde. Die Wahl dieser Achse läßt sich durch folgende Erwägungen rechtfertigen:

In der Richtung $\varphi = 90^\circ$ beobachtet man Maxima auf den den Kreisen 111, 220 und 420 entsprechenden Flächen. Wenn wir die zwei ersten benutzen und die Tatsache in Betracht ziehen, daß in dem von der Fläche 200 gebildeten Kreise das entsprechende Maximum fehlt, so können wir nach (3) schreiben:

$$\begin{array}{ll} a + b + c = 0 & \text{(A)} \\ c - b = 0 & \text{(B)} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right\} \neq 0, \quad \text{(C)}$$

und ebenso $a^2 + b^2 + c^2 = 1$.

Auf Grund der Bedingung (C) und der Gleichung (B) muß das Minuszeichen genommen werden; und aus den drei Gleichungen (A), (B) und (C) erhalten wir leicht:

$$a = \frac{2}{\sqrt{6}}, b = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{ und } c = \frac{1}{\sqrt{6}}, \text{ d. h. } \cos \gamma = \frac{2h + k + l}{\sqrt{6} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (4)$$

Ein Vergleich von Spalte 5 mit Spalte 7 zeigt in den meisten Fällen eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte. Eine gewisse Abweichung (bis 3°) liegt innerhalb der Fehlergrenzen, die bei den Messungen nicht ganz scharfer Bilder unvermeidlich sind. Doch muß das Fehlen solcher Maxima, welche intensiv genug sein müßten (NN 3, 5, 6, 9, 13 usw.) eine allgemeine Ursache haben; wir finden diese, wenn wir uns der Betrachtung der im reflektierten Licht erhaltenen Röntgenbilder zuwenden. Hier begegnen wir gerade den Maxima, die in den Röntgenbildern des durchfallenden Strahles fehlen. Dies läßt sich zum Teil auch aus Tabelle 1 oder noch besser aus Tabelle 4 ersehen, welche eine Platinplatte darstellt und welche, wie aus dem weiteren ersichtlich ist, eine ebensolche Struktur besitzt wie das Al. Es bleibt nur übrig anzunehmen, daß für den durch die Platte dringenden und den zu ihrer Oberfläche parallelen Strahl die verschiedenen kristallo-

graphischen Seitenflächen als Reflexionsebenen dienen; wird somit der durchfallende Strahl von der Fläche $1\bar{1}\bar{1}$ reflektiert, so fällt er bei einer Drehung um 90° nicht mehr auf diese Fläche, sondern wird von $11\bar{1}$ reflektiert. Es ist klar, daß dies in dem Fall geschieht, wo die Drehung der Kristalle um eine gewisse mittlere Stellung in den Grenzen eines kleinen Winkels stattfindet. Ruft man sich ins Gedächtnis, daß es die zwei von der Oktaederfläche bestimmten Grenzstreifen (-90°) sind, die in dem durchfallenden Röntgenbilde am



Fig. 3.
Al

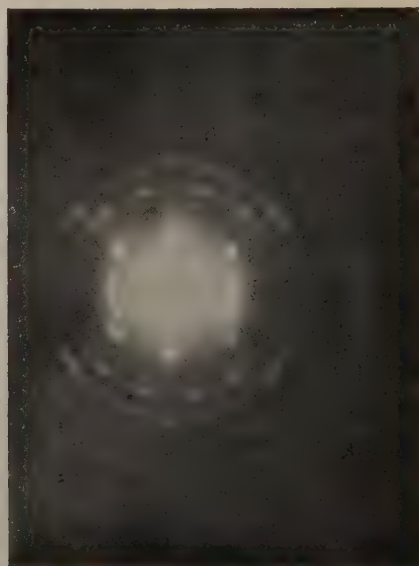


Fig. 4.
Al

schärfsten und beständigsten zutage treten, so kann man die mittlere Stellung vollkommen charakterisieren, indem man feststellt, daß die Drehungsachse 211 parallel der Oberfläche der Platte liegt, und daß senkrecht zu dieser eine der Symmetrieachsen zweiter Ordnung (mit den Koordinaten 011) verläuft. Jetzt ist es nicht mehr schwer zu finden, welche kristallographischen Flächen den zur Oberfläche der Aluminiumplatte senkrecht gerichteten Strahl reflektieren werden. Es sind das hauptsächlich die Flächen, welche entweder der Symmetrieachse zweiter Ordnung $01\bar{1}$ parallel liegen oder mit dieser kleine Winkel bilden. In Spalte 8 sind die Werte für die Kosinuse der von den Senk-

rechten zu den verschiedenen kristallographischen Flächen mit der Achse 011 gebildeten und nach der Formel

$$\cos \vartheta = \frac{k - l}{\sqrt{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

berechneten Winkel, sowie auch die Werte der von dieser Achse und den reflektierenden Flächen gebildeten Winkel angeführt. Die Bedingung für den Parallelismus ist gleichbedeutend mit der Bedingung $\cos \vartheta = 0$. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, finden sich alle leeren Stellen in Spalte 5 dort, wo in Spalte 8 für $\cos \vartheta$ der Wert > 5 (annähernd) und für den Winkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ der Wert > 30 gegeben ist.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Indizes	γ	cos
1	2	3	4
1	200	$36^\circ 30'$	$+\sqrt{1/6} = +0,408$
2	$\bar{2}00$	$36^\circ 30'$	$-\sqrt{1/6} = -0,408$
3	020	$65^\circ 54'$	$+\sqrt{2/3} = +0,816$
4	$0\bar{2}0$	$65^\circ 54'$	$-\sqrt{2/3} = -0,816$
5	002	$65^\circ 54'$	$-\sqrt{1/6} = -0,408$
6	$00\bar{2}$	$65^\circ 54'$	$+\sqrt{1/6} = +0,408$

Das Fehlen von Maxima, die sowohl im durchfallenden als im reflektierenden Röntgenbilde den Flächen 020 und 002 entsprechen würden, hat seinen Grund darin, daß hier in beiden Fällen $\cos \vartheta = +0,707$ ist. Wir wollen die Bedingungen des Experiments ändern, wir leiten den Strahl unter einem gewissen Winkel zur Platte und stellen fest, wie sich dabei die geometrischen Bedingungen der Reflexion verändern. Fig. 3 stellt ein Bild dar, in welchem dieser Winkel $= 120^\circ$ (in bezug auf die positive x -Achse) ist. $\cos \vartheta$ muß jetzt wie folgt geschrieben werden:

$$\cos \vartheta = \frac{h + 2k - l}{\sqrt{6} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

wenn wir die sechs Seiten nehmen, die die einfache Form $\{200\}$ bilden.

Wie aus obenstehendem hervorgeht, müssen die Fälle 3 und 4 fortfallen. Von den übrigen vier sind nur die in Betracht zu ziehen, wo $\cos \vartheta < 0$ ist, denn nur solche Flächen geben tatsächlich Reflexpunkte. Somit bleiben die Nr. 2 und 5 übrig, wobei Nr. 2 dem negativen $\cos \gamma$ entspricht und folglich eine Reflexion in den Quadranten II und III (den unteren) ergibt, während bei Nr. 5 dieselbe Er-

scheinung in den Quadranten I und IV zutage tritt, was auch in der Tat beobachtet wird (Fig. 3).

Tabelle 3.

Lfd. Nr.	$\cos \alpha$	Indizes h, k, l	$\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	γ beobachtet	γ berechnet	
1	2	3	4	5	6	
1	0,145	111	0,083 ₉	90°	90° —	0
2				16° 57'	19° 28'	0
3	0,169	200	0,084 ₅	35° 39'	35° 27'	0
4	0,238	220	0,084 ₀	75° 35'	73° 13'	0,5
5				49° 39'	54° 44'	0
6	0,279	311	0,084 ₀	73° 51'	75° 45'	0,426
7				39° 7'	42° 24'	0,426
8	0,293	222	0,084 ₅	90°	90°	0
9	0,336	400	0,083 ₉	50° 38'?	—	—
	0,367	331	0,084 ₁	—	2	—
10	0,379	420	0,084 ₇	90° —	90° —	0,632

Kupfer. Fig. 5 stellt das Röntgenbild einer gewalzten Kupferplatte (0,5 mm dick) dar, welches im durchfallenden Licht mittels einer Röhre mit Rh-Antikathode aufgenommen wurde. Ein Vergleich von Fig. 5 mit dem Röntgenbilde des Al-Blechtes (Fig. 4) zeigt eine große Ähnlichkeit in der Struktur dieser zwei Metalle. Davon zeugt auch die obenstehende Tabelle 3; in dieser Tabelle sind in Spalte 6 diejenigen Werte für γ fortgelassen worden, welche dem reflektierten Röntgenbilde entsprechen sollten, weil für Kupfer ein solches Bild nicht erhalten wurde. Spalte 4 ermöglicht den Parameter des Raumgitters der Cu-Kristalle zu bestimmen; wir finden:

$$d = 3,66 \times 10^{-8},$$

während Bragg $d = 3,61 \times 10^{-8}$ feststellte.

Platin. Fig. 6 gibt ein Beispiel von Röntgenbildern gewalzter Pt-Bleche, welche mit Hilfe von Röhren mit Platin- und Wolframantikathoden erhalten wurden. Fig. 7 stellt ein mit Rh-Strahlen erhaltenes reflektiertes Pt-Röntgenbild dar.

Das Auftreten gut ausgeprägter Maxima gestattet in diesem Fall die Anwendung derselben Berechnungsmethoden für die Lage und Orientierung der Mikrokristalle wie beim Aluminium. Dies ist in Tabelle 4 geschehen.

Tabelle 4.

Lfd. Nr.	$\cos \alpha$	Indizes h, k, l	$\frac{\cos \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	γ beobachtet	γ berechnet	\cos	$\frac{\cos_2}{\sqrt{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{k + l}{\sqrt{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,135	111	0,078 ₄	60° 18'	61° 52'	0,816	0
2	0,158	200	0,079 ₀	61° 9'	65° 54'	0,707	0,707
3	0,226	220	0,079 ₀		30° —	0,5	0,5
4				90°	90°	0,1	0
5	0,264	311	0,079 ₇				
6				58° 31'	60° 30'	0,727	0,426
7	0,279	222	0,080 ₅	90°	90°	0,727	0,426
8				60° 56'	61° 52'	0,816	0
9	0,350	331	0,080 ₃				
10				41° 6'	41° 28'	0,649	0,324
11				68°	68°	0,649	0,324
				78° 51'	79° 13'	0,973	0
	0,418	333	0,080 ₅				
				61° 5'	61° 52'	0,816	0

Auf Grund von Spalte 4 der Tabelle finden wir den Parameter des Gitters der Pt-Kristalle

$$d = 3,87 \times 10^{-8}.$$

Die Ähnlichkeit von Fig. 7 mit den reflektierten Röntgenbildern des Al wird durch Tabelle 4 bestätigt. Indem man die Daten von Spalte 5 mit denen von Spalte 6 vergleicht, wo nur die Werte des Winkels 0 angeführt sind, für welche $\cos \vartheta$ (s. Tabelle 1) sich bedeutend von 0 unterscheidet und welche, wie schon erwähnt, in dem im durchfallenden Licht erhaltenen Röntgenbilde des Al fehlen, sieht man, daß mit Ausnahme der Nr. 3 und 9 alle übrigen theoretisch berechneten Maxima auf dem Bilde tatsächlich vorhanden sind.

Dies ist ein klarer Beweis dafür, daß die Struktur des Pt sich kaum von derjenigen des Al und Cu unterscheidet; folglich kann in bezug auf alle drei Metalle folgendes gesagt werden:

Als Drehungsachse der Mikrokristalle dünner gewalzter Al-, Cu- und Pt-Platten dient die parallel der Oberfläche der Platte verlaufende Achse mit den kristallographischen Koordinaten 211. Das Drehungsazimut der Kristalle übersteigt nicht einen bestimmten Grenzwinkel (bis 30°), wobei die Drehung nach beiden Seiten hin von einer bestimmten mittleren Lage aus stattfindet, die dadurch charakterisiert wird, daß bei dieser Lage die Symmetrieachse zweiter Ordnung senk-

recht zur Oberfläche der Platte steht. Bei der Frage über die physikalischen Ursachen, die den regelmäßigen Charakter der Anordnung der Mikrokristalle bedingen, muß darauf hingewiesen werden, daß in allen Fällen, mit denen wir es zu tun hatten, die Drehungsachse der Walzrichtung der Metallplatten parallel war. Machen wir die natürliche Voraussetzung, daß die äußere Form der Mikrokristalle die einfache Form des Oktaeders ist; stellen wir uns ferner einen zu der Richtung der Walzlinie senkrechten Schnitt der Platte vor, und versuchen wir, nachdem wir die erhaltene Fläche in ein System senkrecht zueinander liegender Flächen geteilt haben, in eine jede der erhaltenen Maschen je ein Oktaeder einzusetzen, und zwar so, daß

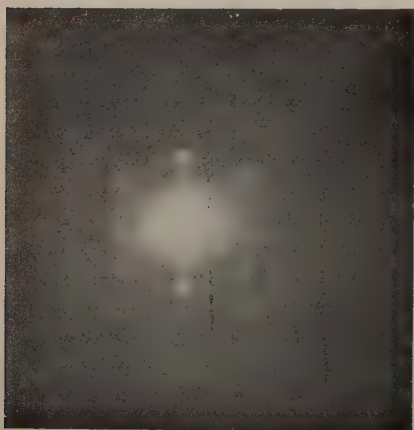


Fig. 5.

Cu



Fig. 8.

Fe

die Entfernung zwischen den nächstliegenden parallelen Flächen am kleinsten, die Zahl der Zellen dagegen am größten sei. Wir kommen auf diese Weise gerade zu der Anordnung, die oben als die mittlere Lage der Mikrokristalle bezeichnet wurde. Ist dies der Fall, so beschränkt sich die Frage über die Ursachen der strukturellen Anordnung der Mikrokristalle augenscheinlich auf die Frage nach der Anordnung der einzelnen kristallinen Individuen in der Richtung des allerhöchsten Druckes unter Einhaltung der allergrößten Raumsparnis.

Eisen. Die Röntgenbilder der Eisenplatten (Fig. 8) (chemisch-reines Eisen, Ferrit; 0,2 mm) weisen im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Metallen (Al, Cu und Pt) das Fehlen jeglicher Sym-

metrie in der Anordnung der einzelnen, in diesem Fall besonders zahlreichen Strahlen der Strahlenfigur auf; aus diesem Grunde ist es uns vorderhand nicht gelungen, zu einem einigermaßen bestimmten Schluß über die Struktur der untersuchten Platten zu gelangen.

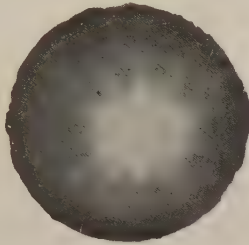


Fig. 6.
Pt

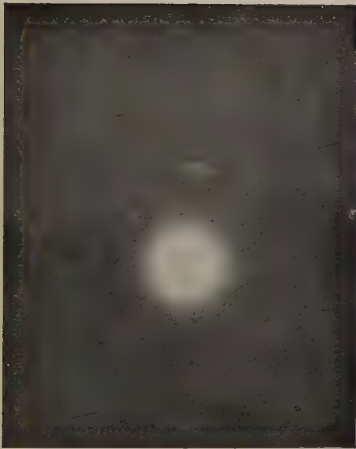


Fig. 7.
Pt



Fig. 7 a.
Pt

Ähnliche Bilder geben Ni und auch Ag, wo übrigens die dem Röntgenbilde des Eisens ähnliche Figur mit einem ganz regelmäßigen und symmetrischen, an die Röntgenbilder von Al und Cu erinnernden Bilde kombiniert ist.

Vorstehende Arbeit wurde im Röntgenologischen Kabinett des Karl-Marx-Instituts für Volkswirtschaft (früheres Moskauer Handelsinstitut) auf Kosten der wissenschaftlich-technischen Sektion des Obersten Volkswirtschaftsrates ausgeführt.

Notiz zu der Arbeit von A. Friedmann „Über die Krümmung des Raumes“.

Von A. Einstein in Berlin.

(Eingegangen am 31. Mai 1923.)

Ich habe in einer früheren Notiz¹⁾ an der genannten Arbeit²⁾ Kritik geübt. Mein Einwand beruhte aber — wie ich mich auf Anregung des Herrn Krutkoff an Hand eines Briefes von Herrn Friedmann überzeugt habe — auf einem Rechenfehler. Ich halte Herrn Friedmanns Resultate für richtig und aufklärend. Es zeigt sich, daß die Feldgleichungen neben den statischen dynamische (d. h. mit der Zeitkoordinate veränderliche) zentrisch-symmetrische Lösungen für die Raumstruktur zulassen.

¹⁾ ZS. f. Phys. **11**, 326, 1922.

²⁾ Ebenda **10**, 377, 1922.



Die Elektronenbahnen im angeregten Heliumatom.

Von **M. Born** in Göttingen und **W. Heisenberg** in München.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1923.)

Einleitung. Kramers¹⁾ hat kürzlich gezeigt, daß das Bohr-Kemblesche Modell des normalen Heliumatoms zu einem falschen Wert für die Ionisierungsspannung führt. Ferner hat Bohr²⁾ für die angeregten Zustände des Orthoheliums ein ebenes Modell untersucht, bei dem die Elektronen im gleichen Sinne umlaufen, und hat gefunden, daß der berechnete p -Term roh, die übrigen Terme (d , b) gar nicht mit den empirischen übereinstimmen. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, alle möglichen Bahntypen des angeregten Heliumatoms systematisch aufzusuchen, die quantentheoretisch zulässigen Lösungen auszusondern und die Energiewerte zu berechnen, um festzustellen, ob nicht Bahnen vorhanden sind, die die empirischen Terme richtig liefern³⁾. Das Ergebnis unserer Rechnung ist negativ: man gelangt durch konsequente Anwendung der bekannten Quantenregeln zu keiner Erklärung des Heliumspektrums⁴⁾.

§ 1. Entwicklung der Störungsfunktion. Die mathematische Aufgabe besteht in der Lösung des Dreikörperproblems für den Fall, daß das eine Elektron in erheblich größerer Entfernung um den Kern kreist, als das andere. Man gewinnt durch diesen Grenzfall zwar nicht die s -Terme, wohl aber die p -, d -, b -Terme des He (natürlich auch die entsprechenden Terme von Li^+ , Be^{++} usw.). Wir werden zeigen, daß die Methoden der Störungstheorie⁵⁾ für dieses Problem ausreichen; und zwar vereinfacht sich das Dreikörperproblem unter den geschilderten Voraussetzungen auf zwei Weisen:

Erstens ist es für die Berechnung der Bahnstörungen des äußeren Elektrons in erster Näherung erlaubt, über die Bewegung des inneren

¹⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923.

²⁾ N. Bohr, Göttinger Vorträge 1922 (unpubliziert).

³⁾ Den ersten Versuch einer solchen systematischen Berechnung des Heliumspektrums hat A. Landé (Phys. ZS. **20**, 228, 1919) gemacht; doch hat er nicht die säkularen Bewegungen von den kurzperiodischen gesondert und ist darum nicht zu einer vollständigen Übersicht über die Bewegungstypen gelangt. Ferner hat P. Epstein (Naturw. **6**, 230, 1918; s. insbesondere § 18, S. 252) mitgeteilt, daß er bei einem Versuche der Berechnung des Heliumspektrums zu keinem positiven Ergebnis gelangt ist.

⁴⁾ Wir wollen nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn W. Pauli für wertvolle Ratschläge unseren Dank auszusprechen.

⁵⁾ Siehe etwa M. Born und W. Pauli, ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

Elektrons zu mitteln; zweitens wird man konsequent die Störungsfunktion nach negativen Potenzen der Entfernung des äußeren Elektrons vom Kern oder, was dasselbe ist, nach negativen Potenzen der azimutalen Quantenzahl k_1 des äußeren Elektrons entwickeln.

Die Hamiltonsche Funktion des allgemeinen Dreikörperproblems vom He-Typus lautet:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_{r_1}^2 + \frac{1}{r_1^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta_1} p_{\varphi_1}^2 + p_{\vartheta_1}^2 \right] \right) + \frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta_2} p_{\varphi_2}^2 + p_{\vartheta_2}^2 \right] \right) - \frac{e^2 Z}{r_1} - \frac{e^2 Z}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 [\cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)]}} \quad (1)$$

Hierin bedeuten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1$ die Polarkoordinaten des äußeren, $r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ die des inneren Elektrons; Z sei die Kernladung.

Da über die Bewegung des inneren Elektrons gemittelt werden soll, so ist

$$\frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta_2} p_{\varphi_2}^2 + p_{\vartheta_2}^2 \right] \right) - \frac{e^2 Z}{r_2} = W_0 Z^2$$

eine additive Konstante, die man weglassen kann; dabei bedeutet W_0 die Energie des unerregten Wasserstoffatoms, und es ist hier wie im folgenden angenommen, daß die Hauptquantenzahl des inneren Elektrons $n_2 = 1$ ist (was beim He sicher erfüllt ist).

Wir betrachten also die Energie des inneren Elektrons als die Hamiltonsche Funktion des „ungestörten“ Systems und den Rest der Energie als Störungsfunktion; diese ist über die ungestörte Bewegung zu mitteln und als neue Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für die übrigbleibenden Freiheitsgrade zu behandeln.

Diese Freiheitsgrade lassen sich noch durch Benutzung der elementaren Integrale (Impulssatz) reduzieren.

Man lege die Polarachse in die Richtung des Gesamtimpulses P (der invariablen Geraden). Dann steht die Knotenlinie (Schnittebene der beiden ungestörten Ellipsen) auf der Polarachse senkrecht; ihr Winkelabstand von einer festen, durch die Polarachse gehenden Ebene ist eine zyklische Koordinate des Systems, zu der der Gesamtimpuls P kanonisch konjugiert ist. Als weitere Koordinaten benutzen wir die Periheldistanz ψ_2 des inneren Elektrons von der Knotenlinie, zu der

$p_{\psi_2} = \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \vartheta_2} p_{\varphi_2}^2 + p_{\vartheta_2}^2}$ kanonisch konjugiert ist; den Winkelabstand ψ_1

des äußeren Elektrons vom Knoten, zu dem $p_{\psi_1} = \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \vartheta_1} p_{\varphi_1}^2 + p_{\vartheta_1}^2}$ konjugiert ist; endlich den Radiusvektor des äußeren Elektrons r_1 mit

dem konjugierten radialen Impuls p_{r_1} . Es ist praktisch, statt der Impulse die entsprechenden Quantenzahlen einzuführen; wir setzen also

$$2\pi p_{\psi_1} = k_1 \cdot h; \quad 2\pi p_{\psi_2} = k_2 \cdot h; \quad 2\pi P = j \cdot h.$$

Dann lauten die konjugierten Variablenpaare:

$$\frac{\psi_1}{2\pi} \longleftrightarrow k_1 \cdot h,$$

$$\frac{\psi_2}{2\pi} \longleftrightarrow k_2 \cdot h,$$

$$r_1 \longleftrightarrow p_{r_1}.$$

Die zu P konjugierte zyklische Variable braucht nicht eingeführt zu werden.

Wenn wir jetzt in H (wobei wir die additive Konstante $W_0 \cdot Z^2$ weggelassen haben) den Wechselwirkungsterm in eine Kugelfunktionsreihe entwickeln und mit dem Gliede r_1^{-3} abbrechen, so lautet die Energiefunktion unseres Problems:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_{r_1}^2 + \frac{1}{r_1^2} p_{\psi_1}^2 \right) - \frac{e^2(Z-1)}{r_1} + \frac{A_1}{r_1^2} + \frac{A_2}{r_1^3}, \quad (2)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= -e^2 \frac{a_0}{Z} \frac{3}{2} \sqrt{1-k_2^2} \left(\cos \psi_1 \cos \psi_2 + \sin \psi_1 \sin \psi_2 \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2k_1 k_2} \right) \\ A_2 &= e^2 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \sin^2 \psi_1 \left[1 - \left(\frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2k_1 k_2} \right)^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + 3(1-k_2^2) \left[2 \left(\cos \psi_1 \cos \psi_2 + \sin \psi_1 \sin \psi_2 \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2k_1 k_2} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \left(\cos \psi_1 \sin \psi_2 - \sin \psi_1 \cos \psi_2 \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2k_1 k_2} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Hierin bedeutet a_0 den Radius des normalen Wasserstoffatoms. Die Berücksichtigung von Gliedern höherer Ordnung als r_1^{-3} hat prinzipiell keinen Sinn, wenn man über die Bewegung des inneren Elektrons mittelt. So weit aber haben wir die Grenze der von uns erstrebten Genauigkeit gesteckt.

§ 2. Anwendung der Störungstheorie. Die Hamiltonsche Funktion enthält noch drei Freiheitsgrade und ist zunächst nicht separierbar. Da sie aber in Glieder verschiedener Größenordnung zerfällt, so können wir sie wieder störungstheoretisch behandeln. Als „ungestörtes Problem“ betrachten wir das, was übrig bleibt, wenn man das letzte Glied $\frac{A_2}{r_1^3}$ wegstreicht; nachträglich wird der Beitrag dieses Gliedes berechnet, indem sein Mittelwert über die ungestörte

Bewegung gebildet wird. Die resultierende „ungestörte“ Hamiltonsche Gleichung ist jetzt einmal separierbar und liefert:

$$p_{\psi_1}^2 + 2m\mathcal{A}_1 = \text{const} = \alpha^2, \quad (3)$$

$$\frac{1}{2m} \left(p_{r_1}^2 + \frac{\alpha^2}{r_1^2} \right) - \frac{e^2(Z-1)}{r_1} = H. \quad (4)$$

Die Gleichung (3) enthält nur noch zwei Freiheitsgrade; aber sie läßt sich nicht separieren. Wir müssen daher zum dritten Male die Störungstheorie in Anwendung bringen, und dies ist möglich, da $p_{\psi_1}^2$ wieder groß gegen $2m\mathcal{A}_1$ ist.

Wir wollen die Größenordnung der verschiedenen vorkommenden Glieder genauer ins Auge fassen.

Bekanntlich¹⁾ hat der „Parameter“ (halbe Sehne durch den Brennpunkt senkrecht zur großen Achse) einer Ellipse mit den Quantenzahlen n_1, k_1 den Wert $\frac{1}{2}a_0k_1^2$. Nehmen wir dies als Maß von r_1 und bezeichnen „der Größenordnung nach gleich“ mit \sim , so ist also

$$r_1 \sim a_0 k_1^2.$$

Bedeutet ferner W_0 die Energie des normalen Wasserstoffatoms, so ist nach (4)

$$H \sim \frac{W_0}{k_1^2},$$

ferner nach (2a)

$$\frac{\mathcal{A}_1}{r_1^2} \sim \frac{W_0}{k_1^4}, \quad \frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3} \sim \frac{W_0}{k_1^6},$$

und wegen $2\pi p_{\psi_1} = k_1 \cdot h$, $\frac{h^2}{4\pi^2 m a_0} = e^2$:

$$\frac{p_{\psi_1}^2}{2m r_1^2} \sim \frac{W_0}{k_1^2}.$$

Dividiert man also die Glieder von (3) durch r_1^2 [so wie sie in (4) vorkommen], so sieht man, daß die Glieder niederster Ordnung

$\sim \frac{W_0}{k_1^2}$, die Störungsglieder erster Ordnung $\sim \frac{W_0}{k_1^4}$, die zweiter Ordnung $\sim \frac{W_0}{k_1^6}$ werden. Da nun $\frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3}$ ebenfalls $\sim \frac{W_0}{k_1^6}$ ist, so muß man dieses Glied notwendigerweise zu den Störungsgliedern zweiter Ordnung von Gleichung (3) hinzunehmen.

Die Störungen dritter Ordnung haben im Rahmen unserer Genauigkeit keinen Sinn mehr.

Es ist ein besonders günstiger Umstand, daß gerade bis zu der angestrebten Genauigkeit $\sim \frac{W_0}{k_1^6}$ die Energie des ganzen Systems

¹⁾ Siehe etwa N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. (Friedr. Vieweg u. Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1922); 3. Aufsatz, S. 78.

durch eine Formel vom Rydbergschen Typus darstellbar ist; d. h. wir behaupten:

$$H = W = \frac{W_0 (Z-1)^2}{(n_1 + \delta)^2}. \quad (5)$$

Hierin soll n_1 die Hauptquantenzahl des äußeren Elektrons bedeuten, δ die Rydbergkorrektion, die von den anderen Quantenzahlen j , k_1 , k_2 abhängt.

Wenn man das Glied $\frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3}$ vernachlässigt, ist diese Behauptung ohne weiteres aus der Form der Differentialgleichung (4) abzulesen. Aber auch der Beitrag von $\frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3}$ läßt sich dieser Formel durch geeignete Wahl von δ einfügen; denn es zeigt sich, daß der über die Bewegungen beider Elektronen gemittelte Wert von $\frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3}$ hinsichtlich seiner Abhängigkeit von n_1 die Gestalt $\frac{\mathcal{A}'_2}{n_1^3}$ hat, wo \mathcal{A}'_2 nicht mehr von n_1 abhängt.

Der Gang der Rechnung ist also jetzt folgender: Wir integrieren (3) für die kanonischen Variablenpaare (ψ_1, p_{ψ_1}) , (ψ_2, p_{ψ_2}) nach den Methoden der Störungstheorie. Dabei wird die Bewegung von ψ_1 schon durch die ungestörte Energie festgelegt; die „säkularen“ Bewegungen von ψ_2 ergeben sich aus der Störungsfunktion, und zwar nicht der erster, sondern der zweiten Ordnung. Es zeigt sich nämlich, daß der Mittelwert der Störungsfunktion erster Ordnung identisch verschwindet. Zu den Gliedern zweiter Ordnung der Störungsfunktion ist aber der Beitrag von $\frac{\mathcal{A}_2}{r_1^3}$ hinzuzufügen; dieser ist also für die säkularen Bewegungen von ψ_2 wesentlich mitbestimmend.

Ein besonderes Verfahren muß eingeschlagen werden, wenn die Exzentrizität des inneren Elektrons sehr klein ist¹⁾ ($k_2 \approx 1$). Es zeigt sich aber, daß die schließliche Energieformel genau dieselbe ist, wie für endliche Exzentrizitäten, so daß wir uns auf die Durchrechnung dieses Falles beschränken können.

§ 3. Durchrechnung des Störungsproblems. Wir setzen in (3)

$$(2\pi\alpha)^2 = h^2 W' \quad (6)$$

und erhalten:

$$W' = k_1^2 - \frac{3}{Z} \sqrt{1 - k_2^2} \cdot \left\{ \cos \psi_1 \cos \psi_2 + \sin \psi_1 \sin \psi_2 \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \right\} \quad (7)$$

¹⁾ Siehe H. Poincaré, *Mec. céleste*, II., Kap. XII, S. 74.

Nach dem Schema der Born-Paulischen Methode¹⁾ hat man nun $W' = H'_0 + H'_1$ anzusetzen; dabei ist die ungestörte Energie

$$H'_0 = k_1^2 = W'_0$$

und die Störungsfunktion:

$$H'_1 = -\frac{3}{Z} \sqrt{1 - k_2^2} \cdot \left\{ \cos \psi_1 \cos \psi_2 + \sin \psi_1 \sin \psi_2 \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \right\}.$$

Als die zu k_1, k_2 konjugierten Winkelvariabeln sind die Größen

$$w_1 = \frac{h}{2\pi} \psi_1, \quad w_2 = \frac{h}{2\pi} \psi_2$$

anzusehen.

Für die Wirkungskfunktion F erhält man die Näherungsgleichungen²⁾:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H'_0}{\partial k_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial w_1} + H'_1 &= W'_1; \quad W'_1 = \overline{H'_1} = 0; \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H'_0}{\partial k_1^2} \cdot \left(\frac{\partial F_1}{\partial w_1} \right)^2 + \frac{\partial H'_1}{\partial k_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial w_1} + \frac{\partial H'_1}{\partial k_2} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial w_2} + \frac{\partial H'_0}{\partial k_1} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial w_1} + H'_2 &= W'_2; \\ W'_2 &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H'_0}{\partial k_1^2} \cdot \left(\frac{\partial F_1}{\partial w_1} \right)^2 + \frac{\partial H'_1}{\partial k_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial w_1} + \frac{\partial H'_1}{\partial k_2} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial w_2}. \end{aligned}$$

Eine elementare Rechnung liefert:

$$W'_2 = \frac{9}{2 Z^2 k_1^2} \left\{ \frac{1 - j^2 + k_1^2}{4} + (1 - k_2^2) \sin^2 \psi_2 \cdot V \right\}, \quad (8)$$

wobei

$$V = \frac{1}{2} \frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \cdot \frac{j^2 + k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} - \frac{1}{2 k_2} \frac{j^2 - k_1^2 + k_2^2}{2 k_2} - \frac{1}{4} \left[1 - \left(\frac{j^2 - k_1^2 - k_2^2}{2 k_1 k_2} \right)^2 \right] \quad (8a)$$

eingeführt ist.

Wir setzen nun $j = k_1 + p$, entwickeln W'_2 nach Potenzen von k_1^{-1} und brechen die Reihe mit k_1^{-3} ab; dann erhalten wir:

$$W'_2 = \frac{9}{4 Z^2 k_1} \left(-p + \frac{1 - p^2}{2 k_1} \right) + \frac{27}{8 Z^2 k_1^2} (1 - k_2^2) \left(\frac{p^2}{k_2^2} - 1 \right) \sin^2 \psi_2. \quad (9)$$

Diese Größe liefert direkt einen Beitrag δ_1 zur Rydbergschen Korrektur δ . Ein weiterer Beitrag δ_2 zu δ rührt nach dem oben Gesagten von $\frac{A_2}{r_1^3}$ her; und zwar wird man diese Größe nicht nur über die ungestörte Bewegung des inneren, sondern auch des äußeren Elektrons zu mitteln haben. Es zeigt sich, daß dabei die Perihelänge des äußeren Elektrons von selbst herausfällt, so daß der

¹⁾ Will man diese Methode ganz formal anwenden, so muß man die Störungsfunktion nach fallenden Potenzen von k_1 (nicht von k_1^2) entwickeln. Das hier eingeschlagene Verfahren ist einfacher, liefert aber nur die Glieder bis zur Ordnung k_1^{-2} einschließlich genau.

²⁾ Siehe M. Born u. W. Pauli, l. c.

Doppelmittelwert $\frac{\overline{J_2}}{r_1^3}$ von denselben Variablen p, k_1, k_2, ψ_2 abhängt, wie W'_2 . Man findet nach längerer, elementarer Rechnung

$$\frac{\overline{J_2}}{r_1^3} = -W_0 \frac{(Z-1)^3}{Z^2} \frac{1}{k_1^3(n_1+\delta_1)^3} \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{3}{2}(1-k_2^2) + \frac{3}{4}k_2^2 \left(\frac{j^2-k_1^2-k_2^2}{2k_1k_2} \right)^2 - \frac{15}{4} \sin^2 \psi_2 (1-k_2^2) \left[1 - \left(\frac{j^2-k_1^2-k_2^2}{2k_1k_2} \right)^2 \right] \right\}, \quad (10)$$

oder mit $j = k_1 + p$ bis auf Glieder von höherer als vierter Ordnung in k_1^{-1} :

$$\frac{\overline{J_2}}{r_1^3} = -W_0 \frac{(Z-1)^3}{Z^2} \cdot \frac{1}{4k_1^3(n_1+\delta_1)^3} \Gamma, \quad (11)$$

wo

$$\Gamma = 5 + 3p^2 \left(1 + \frac{p}{k_1} \right) - 3k_2^2 \left(2 + \frac{p}{k_1} \right) - 15 \sin^2 \psi_2 (1-k_2^2) \left(1 - \frac{p^2}{k_2^2} \right) \left(1 + \frac{p}{k_1} \right). \quad (11a)$$

Nun folgt aus (4)

$$H = \frac{W_0(Z-1)^2}{(n_r + \sqrt{W'})^2} = \frac{W_0(Z-1)^2}{(n_1 + \delta)^2},$$

wo $n_r = n_1 - k_1$ die radiale Quantenzahl ist; also

$$\delta_1 = \sqrt{W'} - k_1 = \sqrt{k_1^2 + W'_2} - k_1 = \frac{W'_2}{2k_1} + \dots \quad (12)$$

Fügt man das Glied (11) hinzu, so wird

$$H = \frac{W_0(Z-1)^2}{(n_1 + \delta_1)^2} \left\{ 1 - \frac{Z-1}{Z^2} \frac{1}{4k_1^3(n_1 + \delta_1)} \cdot \Gamma \right\} = \frac{W_0(Z-1)^2}{(n_1 + \delta_1 + \delta_2)^2},$$

also

$$\delta_2 = \frac{1}{8} \frac{Z-1}{Z^2} \frac{1}{k_1^3} \cdot \Gamma. \quad (13)$$

Nunmehr kann man die gesamte Rydbergsche Korrektion zusammenfügen [bis auf Glieder der Ordnung k_1^{-3} einschließlich; vgl. Gleichung (9)]:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 = \frac{9}{8k_1^2 Z^2} \left(-p + \frac{1-p^2}{2k_1} \right) + \frac{Z-1}{8k_1^3 Z^2} (5 + 3p^2 - 6k_2^2) - \frac{15}{8} \sin^2 \psi_2 \cdot \frac{Z-1}{k_1^3 Z^2} (1-k_2^2) \left(1 - \frac{p^2}{k_2^2} \right). \quad (14)$$

Führt man die Abkürzung γ ein vermöge der Relation:

$$\delta - \frac{9}{8k_1^2 Z^2} \left(-p + \frac{1-p^2}{2k_1} \right) - \frac{Z-1}{8Z^2 k_1^3} \{5 + 3p^2\} = -\gamma \cdot \frac{3(Z-1)}{4Z^2 \cdot k_1^3}, \quad (15)$$

so bekommt man folgende Gleichung für ψ_2, k_2 :

$$\gamma = k_2^2 + \frac{5}{2} \sin^2 \psi_2 (1-k_2^2) \left(1 - \frac{p^2}{k_2^2} \right), \quad (16)$$

woraus folgt:

$$k_2^2 = \frac{\gamma - \frac{5}{2}(1+p^2)\sin^2\psi_2}{2(1 - \frac{5}{2}\sin^2\psi_2)} \pm \frac{1}{2(1 - \frac{5}{2}\sin^2\psi_2)} \sqrt{[\gamma - \frac{5}{2}(1+p^2)\sin^2\psi_2]^2 + 10\sin^2\psi_2 p^2 (1 - \frac{5}{2}\sin^2\psi_2)} \quad (17)$$

Durch die Diskussion dieser Gleichung müssen wir alle vom formalen Standpunkt der Störungstheorie aus möglichen Bewegungstypen des angeregten He gewinnen.

§ 4. Die Bewegungstypen. Wir erhalten die verschiedenen möglichen Bewegungen offenbar dadurch, daß wir die reellen Zweige der Kurve $k_2 = f(\psi_2)$, oder, was dasselbe ist, die reellen und positiven Zweige der Kurve $k_2^2 = \varphi(\psi_2)$ [Gleichung (17)] aufsuchen. Und zwar muß diese Untersuchung für alle reellen Werte von γ und für alle Werte von p zwischen $+1$ und -1 durchgeführt werden.

1. (Fig. 1). Für hinreichend große Werte von γ , nämlich

$$\gamma > \frac{5}{2}(1+p^2) + p\sqrt{15},$$

ist k_2^2 für alle Werte von ψ_2 reell. Der eine Kurvenast (a), der dem negativen Vorzeichen der Quadratwurzel entspricht, verläuft überall stetig und liefert ein negatives k_2^2 . Der dem positiven Vorzeichen

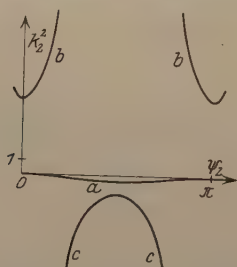


Fig. 1. ($p^2 = \frac{1}{5}$, $\gamma = 5$).

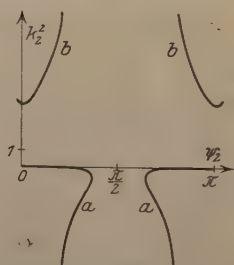


Fig. 2. ($p^2 = \frac{1}{5}$, $\gamma = 4$).

entsprechende Ast zerfällt in zwei Teile. Der eine (b), zu dem Wertebereich $\sin^2\psi_2 < \frac{2}{5}$ gehörig, ist positiv und geht bei $\sin^2\psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $+\infty$; der andere (c), $\sin^2\psi_2 > \frac{2}{5}$, ist negativ und geht bei $\sin^2\psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $-\infty$.

2. (Fig. 2). Für

$$\frac{5}{2}(1+p^2) + p\sqrt{15} > \gamma > \frac{5}{2}(1+p^2) - p\sqrt{15}$$

wird k_2^2 in einem gewissen Gebiet um $\sin^2\psi_2 = 1$ herum imaginär. Die Kurve besteht nur noch aus zwei Ästen. Ist $\gamma > 1 + p^2$, so ist der eine (b), $\sin^2\psi_2 < \frac{2}{5}$, wie bei 1. positiv und geht bei $\sin^2\psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $+\infty$, der andere (a) ist negativ, überschreitet zunächst den Punkt $\sin^2\psi_2 = \frac{2}{5}$ stetig, kehrt dann bei einem gewissen Werte

$1 > \sin^2 \psi_2 > \frac{2}{5}$ um und geht nunmehr bei $\sin^2 \psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $-\infty$. Ist $\gamma < 1 + p^2$, so vertauschen die beiden Kurvenäste ihre Rollen, d. h. der negative geht sofort bei $\sin^2 \psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $-\infty$, der positive überschreitet diesen Punkt zuerst stetig, kehrt um und geht dann gegen $+\infty$.

3. (Fig. 3). Ist

$$\frac{5}{2}(1 + p^2) - p\sqrt{15} > \gamma > 1,$$

so bleiben die Verhältnisse von 2. wesentlich bestehen, nur wird k_2^2 auch in einem kleinen Bereich um $\sin^2 \psi_2 = 1$ herum reell (und positiv), die Kurve erhält wieder einen dritten Zweig (c), und zwar ist dieser dritte Zweig — das ist für die Bewegung wesentlich — geschlossen.

4. (Fig. 4). Für $\gamma < 1$ wird k_2^2 wieder für alle Werte von ψ_2 reell. Der dem positiven Vorzeichen der Quadratwurzel entsprechende Ast (c) verläuft überall stetig und liefert ein positives k_2^2 . Die anderen beiden Zweige gehören zum negativen Vorzeichen der Quadratwurzel; der eine (a), $\sin^2 \psi_2 < \frac{2}{5}$, ist negativ und geht für $\sin^2 \psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $-\infty$, der andere (b), $\sin^2 \psi_2 > \frac{2}{5}$, ist positiv und geht für

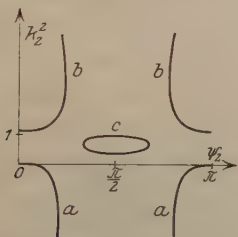


Fig. 3. ($p^2 = \frac{1}{6}$, $\gamma = 1,1$).

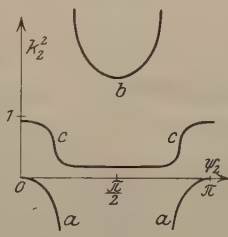


Fig. 4. ($p^2 = \frac{1}{5}$, $\gamma = 0,9$).

$\sin^2 \psi_2 = \frac{2}{5}$ gegen $+\infty$. Für $\gamma \leq 0$ berührt der positive stetige Kurvenast (c) die Abszissenachse in den Punkten $\psi_2 = 0, \pi$.

Für $p = 0$ zeigen alle vier betrachteten Fälle gewisse Singularitäten; wir wollen jedoch erst bei der Diskussion der Bewegung selbst darauf zurückkommen. Die Art der Singularitäten und ihre Entstehung wird durch Fig. 5 und 6 dargestellt.

Wenn wir nach den bedingt periodischen Lösungen der Bewegungsgleichungen fragen, so müssen wir von den Kurvenästen $k_2 = f(\psi_2)$ diejenigen herausuchen, bei denen k_2 ($p \leq k_2 \leq 1$) eine stetige periodische Funktion von ψ_2 ist, oder wir müssen die geschlossenen Kurvenzüge wählen. Die ersteren geben zu Rotationsbewegung, die letzteren zu Libration Anlaß. Aus 3. und 4. sehen wir, daß beides möglich ist.

I. Für $\gamma \leq 1$ haben wir reine Rotationsbewegung, das Perihel des inneren Elektrons läuft immer im gleichen Sinne um.

Die Bewegung kann dabei sowohl eben (Fig. 7), wie räumlich (Fig. 8) sein. Der ebene Fall ist durch

$$k_1 + k_2 = j, \quad k_2 = \text{const} = p$$

festgelegt. Die komplanare Bewegung ist also dadurch ausgezeichnet, daß die Impulsmomente beider Elektronen in erster Näherung konstant, d. h. keinen säkularen Veränderungen unterworfen sind. Die

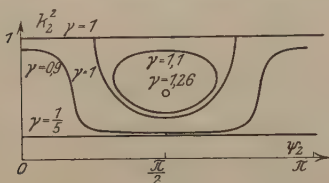


Fig. 5. ($p^2 = 0$).

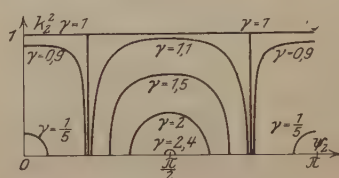


Fig. 6. ($p^2 = \frac{1}{5}$).

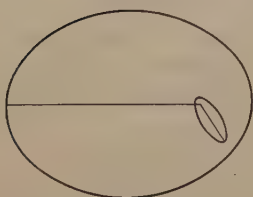


Fig. 7.

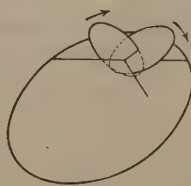


Fig. 8.

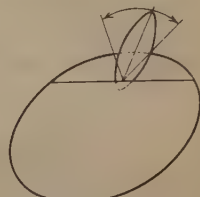


Fig. 9.

Periheldrehung sowohl des inneren wie des äußeren Elektrons ist gleichförmig, und zwar, wie man durch Differentiation der Energieformel findet, entgegengesetzt gerichtet.

Im allgemeinen ist aber die Bewegung räumlich, k_2 ist säkular veränderlich; wegen der Konstanz von j und k_1 ist der Winkel zwischen beiden Bahnebenen ebenfalls säkular veränderlich (vgl. Fig. 8). Die Periheldrehung des inneren Elektrons erfolgt nicht mehr gleichförmig.

Ist speziell $\gamma = 1$, so wird $k_2 = 1$; das innere Elektron beschreibt eine Kreisbahn, die gegen die Bahnebene des äußeren Elektrons beliebig geneigt sein kann.

Aus $k_2 \geq p$ folgt ferner für den Bewegungstypus I: $\gamma \geq p^2$.

II. Für $1 < \gamma < \frac{5}{2}(1 + p^2) - p\sqrt{15}$ beschreibt das Perihel des inneren Elektrons eine Librationsbewegung (Fig. 9), es pendelt zwischen zwei festen Grenzen um den Wert $\sin^2 \psi_2 = 1$, also $\psi_2 = \frac{\pi}{2}$ oder $\psi_2 = \frac{3\pi}{2}$ herum. Hierbei kehrt sich das Impulsmoment des inneren Elektrons nicht um, die Exzentrizität seiner Bahn bleibt stets end-

lich. Im speziellen kann der Librationsbereich auf das Librationszentrum zusammenschrumpfen; dann steht das Perihel des inneren Elektrons bei $\psi = \frac{\pi}{2} \left(\frac{3\pi}{2} \right)$ fest, k_2 hat den konstanten Wert

$$k_2 = \sqrt{p} \sqrt{\frac{5}{8}} = \sqrt{p} \cdot 1,14.$$

Aus der Bedingung $k_2 \leq 1$ entnehmen wir, daß die Librationsbewegung II nur möglich ist, wenn

$$p \leq \sqrt{\frac{8}{5}} = 0,775.$$

III. Für $p = 0$ bleibt der Bewegungstypus I nur dann bestehen, wenn $\gamma = 1$ ist; für kleinere Werte von γ entsteht wieder eine Librationsbewegung, und zwar um den Punkt $\psi_2 = 0$ (π) als Zentrum, für größere γ um $\psi_2 = \frac{\pi}{2} \left(\frac{3\pi}{2} \right)$ als Zentrum (vgl. Fig. 6). Das Impulsmoment des inneren Elektrons nimmt dabei immer wieder den Wert Null an (der einer Pendelbahn entspricht), und wenn die Libration langsam erfolgt, so wird das innere Elektron dem Kern sehr nahe kommen. Der spezielle Bewegungstypus II, $k_2 = \text{const.}$ wird für $p = 0$ insofern singular, als k_2 den konstanten Wert Null annimmt. Es muß aber betont werden, daß sich der Impuls des inneren Elektrons von k_2 noch um Größen der Ordnung k_1^{-1} unterscheidet; also folgt aus $k_2 = 0$ zunächst nur, daß der Impuls des inneren Elektrons klein wird von der Ordnung k_1^{-1} .

Hiermit haben wir alle möglichen bedingt periodischen Bewegungstypen des angeregten He aufgefunden, soweit sie von dem Formalismus der Störungstheorie aus erfaßt werden können.

Der Bewegungstypus I wurde von Bohr für $p = 1$ zur Erklärung des Orthoheliumspektrums, für $p = 0$ zur Deutung des Parheliumspektrums versuchsweise herangezogen. Auf den Typus II hat für $p = 0$ Bohr in seinen Göttinger Vorträgen hingewiesen, ihn jedoch wegen $k_2 \rightarrow 0$ für $k_1 \rightarrow \infty$ nicht zur Deutung physikalischer Erscheinungen benutzt.

Bei unseren bisherigen Überlegungen haben wir stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die benutzten Reihen der Störungstheorie wirklich konvergieren. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. Nach dem Brunsschen Theorem liegen vielmehr die Konvergenz- und Divergenzstellen der Reihen überall dicht. Wir müssen also erwarten, daß die von uns gefundenen Bewegungstypen wirklich alle existieren, daß es aber in jeder noch so nahen Umgebung einer Lösung unendlich viele andere, nicht bedingt periodische Lösungen

der Bewegungsgleichungen gibt, die von unseren Formeln nicht geliefert werden.

Dieser Sachverhalt führt auf große Schwierigkeiten, wenn wir das Korrespondenzprinzip auf das He-Modell anwenden wollen.

Wenn wir fordern, daß nur solche Terme kombinieren sollen, die durch eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bedingt periodischer Lösungen verbunden werden können, so wäre eine ganz neue Untersuchung des Problems nach solchen kontinuierlichen harmonischen Lösungen nötig. Abgesehen davon, daß die Existenz derartiger Mannigfaltigkeiten fraglich ist, gibt es eine Reihe physikalischer Gründe, die gegen diese Auffassung des Korrespondenzprinzips sprechen. Man kann aber fordern, daß nur Terme kombinieren sollen, die dann kontinuierlich ineinander übergeführt werden können, wenn über die Bewegung des inneren Elektrons gemittelt wird; daß also wirklich harmonische Lösungssysteme der Hamiltonschen Gleichung (2) zur Kombination zugelassen werden. Für eine solche Auffassung scheinen nach Bohr gewichtige physikalische Gründe zu sprechen. Endlich könnte man zum dritten die ganze unendlich dichte Mannigfaltigkeit harmonischer Lösungen als kontinuierlich im Sinne des Korrespondenzprinzips auffassen.

In diesem letzten Falle wäre es konsequent, auch die Stabilität der gefundenen Bewegungstypen zu untersuchen in der Weise, wie dies sonst bei bedingt periodischen Systemen üblich ist. Man muß dann fordern, daß eine Bahn, die durch kleine Variation der Anfangswerte von k_2 und ψ_2 aus der zu untersuchenden Bahn hervorgeht, dieser in ihrem ganzen Verlauf unendlich benachbart bleibt. Es zeigt sich, daß der Bewegungstypus I im allgemeinen stabil ist. Doch ist die spezielle Lösung $k_2 = 1$, $\gamma = 1$ nur für

$$p > \sqrt{\frac{8}{5}} = 0,775$$

stabil, für kleinere p labil. Typus II ist im allgemeinen stabil, ebenso die spezielle Lösung $k_2 = \text{const} = 1,14 \cdot \sqrt{p}$.

Eine Entscheidung zugunsten irgend einer der drei geschilderten Betrachtungsweisen soll hier nicht versucht werden, besonders, da das quantitative Ergebnis unserer Rechnungen zeigen wird, daß die gewöhnliche Mechanik nicht zur Beschreibung der Mehrkörperprobleme der Atomphysik ausreicht. Wir kehren also wieder zu den gefundenen Bewegungstypen zurück und wählen aus allen möglichen harmonischen Lösungen die quantentheoretisch ausgezeichneten aus.

§ 5. Die Quantenbahnen. Die Auswahl der Quantenbahnen geschieht durch die Forderung, daß

$$k_2^* = \frac{1}{2\pi} \oint k_2 d\psi \quad (18)$$

eine ganze Zahl sein soll.

Man erkennt leicht, daß $k_2^* = 1$, also auch $k_2 = \text{const} = 1$, was in erster Näherung Kreisbahn bedeutet, die einzigen Lösungen liefert, bei denen k_2^* eine ganze Zahl ist und bei denen das innere Elektron nicht dem Kern sehr nahe kommt (d. h. $k_2 \neq 0$). Auch der spezielle Bewegungstypus II: $k_2 = \text{const} = \sqrt{p} \cdot 1,14$ liefert $k_2^* = 0$. Doch wird er wegen der Ganzzahligkeit von p , die hier nur $p = 0$ übrig läßt, physikalisch unbrauchbar.

Für die Quantenlösungen erhalten wir also die Energieformel

$$\delta = \frac{9}{8k_1^2 Z^2} \left(-p + \frac{1-p^2}{2k_1} \right) + \frac{Z-1}{8k_1^3 Z^2} \cdot (3p^2 - 1). \quad (19)$$

Da ferner $p = j - k_1$ nur die Werte $+1, 0, -1$ annehmen kann, erhalten wir drei Klassen von Quantenbahnen:

I. $p = 1$: Komplanare Bahnen von gleichem Umlaufsinn,

$$\delta = -\frac{1}{4Z^2 k_1^3} \left(\frac{9}{2} - \frac{Z-1}{k_1} \right);$$

II. $p = 0$: Nahezu aufeinander senkrechte Bahnen,

$$\delta = \frac{1}{8Z^2 k_1^3} \left(\frac{11}{2} - Z \right);$$

III. $p = -1$: Komplanare Bahnen mit entgegengesetztem Umlaufsinn:

$$\delta = \frac{1}{4Z^2 k_1^3} \left(\frac{9}{2} + \frac{Z-1}{k_1} \right).$$

Hierbei ist zu betonen, daß die Bahnen II, $p = 0$ labil sind. Insbesondere erhält man für $Z = 2$:

$$\text{I. } p = 1: \quad \delta = -\frac{1}{32 k_1^3} \left(9 - \frac{2}{k_1} \right).$$

$$\text{II. } p = 0: \quad \delta = +\frac{Z}{64 k_1^3}.$$

$$\text{III. } p = -1: \quad \delta = +\frac{1}{32 k_1^3} \left(9 + \frac{2}{k_1} \right).$$

Wir stellen nun die Werte von δ für $k_1 = 2, 3, 4$ in einer Tabelle zusammen:

Tabelle 1.

	$k_1 = 2$	$k_1 = 3$	$k_1 = 4$
$p = 1$	- 0,0625	- 0,0289	- 0,0166
$p = 0$	+ 0,0137	+ 0,0040	+ 0,0017
$p = -1$	+ 0,0781	+ 0,0336	+ 0,0185

Dieser theoretischen Tabelle stellen wir eine empirische gegenüber¹⁾:

Tabelle 2.

	$k_1 = 2$	$k_1 = 3$	$k_1 = 4$
Orthohelium . . .	— 0,067	— 0,0036	— 0,00103
Parhelium . . .	+ 0,0103	— 0,0025	— 0,0014?

Ein Vergleich beider Tabellen lehrt, daß das Resultat unserer Untersuchung völlig negativ ist.

Zwar ließe sich für $k_1 = 2$ eine rohe Übereinstimmung beider Tabellen erreichen, wenn man für Orthohelium $p = 1$, für Parhelium $p = 0$ setzt, wie dies Bohr²⁾ versucht hat. Aber in den höheren Termen kann von Übereinstimmung keine Rede mehr sein.

Um der Vollständigkeit der Untersuchung sicher zu sein, müssen wir noch den Einfluß der Relativität auf die Bewegung abschätzen. Die Relativitätskorrektur des äußeren Elektrons ergibt einfach zu dem Gliede Δ_2 einen kleinen Zusatz, der sich in δ als kleine additive Konstante äußert; sie kann die Bewegung des inneren Elektrons (ψ_2, k_2) nicht beeinflussen. Die Relativitätskorrektur des inneren Elektrons ergibt zu δ einen Zusatz von der Form $C \cdot \frac{n_1^3}{k_2}$ und kann daher für große Werte von n_2 merklich werden und den Bewegungstypus abändern, um so mehr, je kleiner k_2 im Verlauf der Bewegung wird. Gerade aber die quantentheoretisch ausgezeichnete Lösung $k_2 = 1$ bleibt unverändert bestehen. Erst wenn der Einfluß der Relativität auf die vom äußeren Elektron herrührenden periodischen Störungen von k_2 merklich wird, kann die Relativitätskorrektur den Bewegungstypus abändern. Die dann entstehende Bewegung läßt sich aber wieder leicht behandeln, weil man die Wirkung des äußeren Elektrons als schwaches homogenes elektrisches Feld auffassen kann, das am inneren Elektron einen Dipol induziert. Dieser induzierte Dipol ist von Kramers³⁾ berechnet worden. Eine Abschätzung der Größenordnung zeigt, daß erst für $n_1 > 100$ eine solche „relativistische“ Bewegung eintritt.

¹⁾ Da die Terme einer Serie in Wirklichkeit nicht genau einer Rydbergschen Formel genügen, sind die Zahlen der Tabelle als Mittelwerte anzusehen. — Der Wert für δ im b -Term ($k_1 = 4$) von Parhe muß als sehr unsicher betrachtet werden, da er durch Mittelung aus zwei stark verschiedenen Werten — 0,00085; — 0,00204 erhalten ist.

²⁾ Die Formel für $p = 1$ wurde bereits früher von Bohr abgeleitet und auf das Orthohelium angewandt.

³⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **3**, 199, 1920.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß eine konsequente quantentheoretische Durchrechnung des Heliumproblems zu falschen Werten für die Energieterme führt ¹⁾. Es gibt aus dieser Schwierigkeit offenbar nur zwei Auswege: Entweder sind die Quantenbedingungen falsch, d. h. die Forderung, daß k_1 , k_2^* und j ganzzahlig sein sollen, besteht nicht zu Recht (die Ganzzahligkeit von n_1 und n_2 ist wohl empirisch bewiesen), oder die Bewegung der Elektronen genügt auch in den stationären Zuständen nicht mehr den mechanischen Gleichungen. Beide Auffassungen führen zu fundamentalen Schwierigkeiten für das Verständnis der bisher gesicherten quantentheoretischen Ergebnisse.

Jedenfalls wird es nötig sein, neue Hypothesen einzuführen, und dieser Aufgabe wird die Kenntnis der Bewegungstypen und die Energieformel wohl als Vorbereitung dienen können.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: J. H. van Vleck teilt in Phys. Rev. **21**, 372, 1923 mit, daß er bei einer Berechnung der Energiestufen des Heliumatoms keine Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden hat.

Brechung und Absorption des Lichtes in der Zinkblende bei Temperaturen bis zu 700°.

Von Maria Mell in Marburg (Lahn).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923.)

I. Brechungsindizes.

1. Versuchsanordnung und Meßmethode. Das zur Untersuchung vorliegende Material war Zinkblende aus Santander. Ein großes Spaltungsstück, das sich durch besondere Klarheit und eine schwach grünlich-gelbe Färbung auszeichnete, lieferte den größeren Teil der hergestellten Präparate. Daneben wurde ein Spaltungsstück von der gewöhnlichen hellgelb bis bräunlich gefärbten Blende verwendet. Zur Anwendung der Methode des Minimums der Ablenkung wurden mit dem Wülfingschen Schleifdreifuße Prismen hergestellt. Geschliffen wurde mit Schmirgel, poliert mit Pariser Rot auf lackierter Glasplatte. Die polierten Flächen erwiesen sich als vollständig eben und zeigten schöne, klare Reflexe.

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Fuessschen Goniometer Ia, dessen Teilkreis die Winkelbeträge bis auf 3 sec genau, bis auf 1 sec schätzungsweise abzulesen erlaubte. Die Lichtquelle bestand zunächst aus einer Kohlenbogenlampe, deren Krater auf dem Spalt eines großen Fuessschen Monochromators mit Prisma nach Pelin und Broca und weiterhin auf dem Spalte des Goniometers abgebildet wurde. Bei den weitaus meisten Messungen war zwischen Monochromator und Goniometer eine Mattglasscheibe aufgestellt, die bewirkte, daß der Goniometerspalt mit diffusem Licht beleuchtet wurde und damit als selbstleuchtend angesehen werden konnte. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß der Stellung von Monochromator und Goniometer zueinander nicht mehr die Bedeutung beigelegt zu werden brauchte wie im Falle fehlender Mattscheibe, wo sie unbedingt unverändert bleiben mußte, wenn nicht eine Verschiebung die Ursache wesentlicher Beobachtungsfehler werden sollte. Andererseits trug die Mattscheibe zu einer weiteren Schwächung der durch Einschaltung des Monochromators bereits stark herabgeminderten Lichtintensität bei, so daß es bei kleineren Wellenlängen im violetten Teile des Spektrums unmöglich war, das Signal des Goniometerspaltes im Fernrohr scharf zu erkennen. Ich habe deswegen bei solchen Wellenlängen, die schon an sich undeutliche Signale gaben, so z. B. auch bei den Messungen im äußersten Rot, die Mattscheibe fortgelassen. Die

Trommel des Monochromators, die nach Wellenlängen in $m\mu$ geteilt war, wurde mit Hilfe der Linien einer Geisslerschen H_2 -Röhre und der Na-Linie geeicht, und diese Eichung im Laufe der Messungen sehr oft geprüft. Es ergaben sich hierbei kleinere Abweichungen von der ursprünglichen Eichung, im Rot bis $3,9 m\mu$, im Blau $1,6 m\mu$ und im Violett $1,2 m\mu$. Die verschiedenen Abweichungen sind graphisch interpoliert in allen unten angeführten Tabellen genau berücksichtigt worden.

Sehr viel einfacher waren die Messungen, bei denen eine Quecksilber-Quarzglasbogenlampe zur Beleuchtung diente. Die Dispersion der Zinkblendeprismen war stark genug, um die Spektrallinien des Quecksilbers hinreichend weit zu trennen, so daß die Verwendung des viel Licht verschluckenden Monochromators nicht erforderlich war. Die Helligkeit der beobachteten Signalbilder war infolgedessen eine bei weitem höhere, und aus diesem Grunde wählte ich die Hg-Quarzglasbogenlampe zur Beleuchtung für meine Messungen bei Temperaturen von 600° und höher, da schon von etwa 500° an der benutzte Erhitzungssofen infolge beginnender Rotglut selbstleuchtend wurde und ein nicht sehr lichtstarkes Signalbild überdeckte. Ein weiterer Vorteil der Anordnung war, daß die Messungen sich verhältnismäßig schnell und bequem durchführen ließen, weil die Einstellungen der Wellenlängen, wie sie an der Monochromatortrommel erforderlich waren, und vor allen Dingen die Prüfung der Eichung mit der H_2 -Röhre fortfielen. Der einzige Nachteil gegenüber der zuerst angeführten Anordnung war der, daß nur die Brechungsindizes für die den hellsten Spektrallinien des Quecksilbers entsprechenden Wellenlängen gemessen werden konnten, während ich die Beobachtungen bis 400° hinauf von 10 zu $10 m\mu$ anstellen konnte. Aber letzten Endes genügten auch diese wenigen Messungen, um den Zusammenhang zwischen Wellenlänge, Temperatur und Brechungsindex bei der Zinkblende klarzustellen.

Die Messungen der Brechungsindizes bei tieferen Temperaturen wurden ausgeführt in einem kleinen Kühlapparat nach Eykmann-Rinne, der aus Glas angefertigt von einem vernickelten Mantel mit Asbesteinlage umgeben war. Ein Deckel schloß den Kühlraum ab, der so eingerichtet war, daß er eine horizontale gerade Durchsicht sowie eine seitliche Öffnung besaß, durch die der minimal abgelenkte Strahl beobachtet wurde, und einen vertikalen von oben nach unten gerade durchgehenden engen zylindrischen Raum abschloß, in den von unten her der Kristall — auf einem Stäbchen aus Quarzglas mit Wachs befestigt — hineingeschoben wurde, während in die obere

Öffnung ein Pentanthermometer so weit eingelassen wurde, daß das Pentangefäß gerade über dem Kristall schwebte. Die untere Öffnung wurde mit Watte ausgefüllt, um während der Messungen Luftströmungen zu vermeiden, jedoch so, daß das den Kristall tragende Stäbchen noch frei beweglich war. Als Kältemittel benutzte ich einmal Eis, dann eine Mischung aus fester Kohlensäure und Äther und schließlich noch flüssige Luft. Leider konnte ich die Beobachtungen bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht exakt ausführen, da die Mittel, die zur Trocknung der den Kristall innerhalb des Apparates umgebenden Luft dienten — es wurden mehrere Trockenflaschen mit CaCl_2 und H_2SO_4 vorgeschaltet, die der in den Kühlapparat führende Luftstrom passieren mußte — nicht ausreichten, um den Wasserdampf völlig zu entfernen. Infolgedessen kristallisierte dieser sehr bald bei der Temperatur von etwa -140° , die bei dieser Anordnung erreicht werden konnte, am Kristall aus und machte ihn undurchsichtig. Es gelang mir somit nur einen einigermaßen sicheren Wert für die Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ festzulegen, den ich in Tabelle 9 angeführt habe. Die Temperaturangaben des Pentanthermometers, dessen Nullpunkt vorher geprüft war, wurden mit Hilfe eines Fadenthermometers korrigiert. Im allgemeinen waren die Temperaturen auf $\pm 0,5^\circ$ konstant.

Zur Erhitzung des Kristalls auf hohe Temperaturen wurde ein elektrischer Heizofen nach Rinne benutzt. Dieser Ofen zeigte im Grundriß und Aufriß dieselbe Gestalt wie der oben angeführte Kühlapparat. Es erwies sich jedoch als zweckmäßig, das zum Goniometer gelieferte Exemplar in der Höhe zu verlängern, da dadurch der Stickstoff, der zur Verhinderung von Oxydation der Zinkblende von oben her durch ein dünnes Quarzglasrohr eingeleitet werden mußte, gut vorgewärmt und somit eine Abkühlung des Kristalls innerhalb des erhitzten Ofens verhindert wurde. Damit der Kristall nicht unmittelbar von dem Stickstoffstrom getroffen wurde und damit möglichen Temperaturschwankungen ausgesetzt war, wurde das Quarzglasrohr unten zugeschmolzen und mit einer seitlichen Öffnung versehen. Der aus einem Gasometer zugeleitete chemisch reine Stickstoff passierte vor Eintritt in den Ofen eine alkalische Pyrogallollösung, damit er von etwa noch vorhandenen Spuren von Sauerstoff befreit wurde. Zum Trocknen des Stickstoffstromes dienten Flaschen mit CaCl_2 und konzentrierter H_2SO_4 . Mit dem Zuleitungsrohr des Stickstoffs wurde gleichzeitig ein Pt-Rh-Thermoelement gut isoliert so eingeführt, daß die Lötstelle sich unmittelbar über dem Kristall befand. Quarzrohr und Thermoelement, die unter sich fest miteinander verbunden

waren, wurden gehalten durch einen aus Asbest angefertigten sie eng umschließenden Deckel, der gleichzeitig einen dichten Verschuß für die obere Ofenöffnung bildete. Die untere Öffnung, durch die der Kristall eingeführt werden mußte, wurde mit kleinen losen Asbeststückchen verstopft. Der Kristall selbst war mit einer ihm angepaßten Platinfassung auf dem Ende eines Quarzröhrchens befestigt. Die Messung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Galvanometers von Keiser und Schmidt. Zur Eichung des Thermoelementes wurde einmal der Schmelzpunkt eines Silberdrahtes, der mit zwei Platindrähten verbunden, in einen geschlossenen Stromkreis eingeschaltet und an Stelle des Kristalls in den Ofen eingeführt wurde, bestimmt. Er ergab sich zu 960° , ein Wert, der von den neuesten Angaben der Literatur praktisch nicht abweicht. Weiter lieferte die Aufnahme der Abkühlungskurve von reinem Cd (Kahlbaum), das sich in einem kleinen Glastiegel an der zuvor vom Kristall eingenommenen Stelle im Ofen befand, für den Schmelzpunkt den richtigen Wert von 321° . Mithin ergab sich für das Pt-Rh-Thermoelement die Eichung als übereinstimmend mit der der P. T. R. Dieses Resultat war von vornherein zu erwarten, da die Eintauchtiefe des hier benutzten Thermoelementes etwa 15 cm war, eine Eintauchtiefe, die der von 20 cm, wie sie die P. T. R. anwendet, praktisch gleichzusetzen war.

Bei der Bestimmung der Brechungsindizes bei Temperaturen von 600° an aufwärts war das größte und am schwersten zu überwindende Übel die lebhaft oxydation der Blende, die bei beginnender Rotglut heftig einsetzte. Der zugeleitete Stickstoff konnte Sauerstoff oder Wasserdampf nicht enthalten, da er vor seinem Eintritt in den Ofen sorgfältig gereinigt wurde. Die Quelle des Übels konnte nur der Ofen selbst sein, der fast ausschließlich aus Marquardtscher Masse und Asbest bestehend den Wasserdampf der Luft in großer Menge aufnahm, um ihn beim Erhitzen wieder abzugeben. Dadurch, daß der Ofen vor jeder Messungsreihe bei hoher Temperatur im Stickstoffstrom längere Zeit ausgeglüht wurde und dann wieder im Stickstoffstrom erkaltete, wurde die Oxydationsmöglichkeit bedeutend verringert. Wenn es trotzdem nur gelang, die Messungen bis 700° hinauf durchzuführen, so lag das wohl auch daran, daß während der Messungen zwei Durchsichtsöffnungen, die beim Anheizen und auch zwischen den Beobachtungen verstopft waren, frei sein mußten und eine Luftzirkulation gestatteten. Bei einem guten Verschuß der Ofenöffnungen und vor allen Dingen bei einem entsprechenden Ofen aus undurchlässigem Material wird man eine höhere Temperatur ohne Oxydation erreichen können.

Von den zahlreichen Prismen, die im Laufe der Arbeit infolge lebhafter Oxydation der Zinkblende bei höherer Temperatur hergestellt werden mußten, sind in Tabelle 1 die für die folgenden Tabellen in Betracht kommenden aufgeführt.

Tabelle 1.

	Bezeichnung	Brechungswinkel
Prisma I . . .	PI	24° 27' 34,2''
" II . . .	PII	22° 41' 4''
" III . . .	PIII	25° 4' 21,8''
" IV . . .	PIV	25° 4' 22''

PI, PII, PIII sind aus der hellen grünlichen, PIV aus der gelbbraunen Zinkblende hergestellt.

Bei der Herstellung von PIV wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keinerlei Inhomogenitäten, die sich stellenweise in der braungelben Zinkblende fanden, in dem Präparat enthalten waren. Die brechenden Winkel sämtlicher Prismen waren so gewählt, daß sie dem Öffnungswinkel des elektrischen Erhitzungssofens entsprachen.

2. Messungen bei tieferen Temperaturen (-80° bis $+20^{\circ}$). Die Messungen wurden so ausgeführt, daß mit Hilfe des Minimums der Ablenkung der Ablenkungswinkel δ beobachtet und aus diesem sowie dem durch Reflexionsmessungen ermittelten Prismenwinkel φ der Brechungsindex berechnet wurde. Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 2. Prisma I.

Wellenlänge $m\mu$	Temperatur	n
437	— 78,5	2,4791
493,8	— 78,5	2,4183
548,7	— 78,3	2,3810
579,3	— 78,2	2,3666
619,1	— 75,4	2,3508

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Wellenlänge bei einer Temperatur, die durch ein Gemisch von Äther mit fester Kohlensäure zu erreichen war. Es wurden für jede Wellenlänge je zehn Messungen ausgeführt, deren Mittelwert in der Tabelle unter n angeführt ist. Die Werte beziehen sich auf das Prisma I.

Tabelle 3 gibt die Brechungsexponenten des Prismas I für die Temperatur des schmelzenden Eises und für Zimmertemperatur (etwa 20°). Während die ersteren Angaben ebenfalls das Mittel aus je zehn Beobachtungswerten sind, stellen die letzteren das Mittel aus 2 schon

nach je zehn Werten gemittelten Ergebnissen dar, so daß hier also je 20 Messungen für eine Wellenlänge zugrunde liegen. Die den angeführten Werten entsprechenden Dispersionskurven sind in Fig. 1 dargestellt.

Es war von Interesse festzustellen, wie weit die beobachteten Brechungsindizes der Zinkblende sich durch die von Ketteler-Helm-

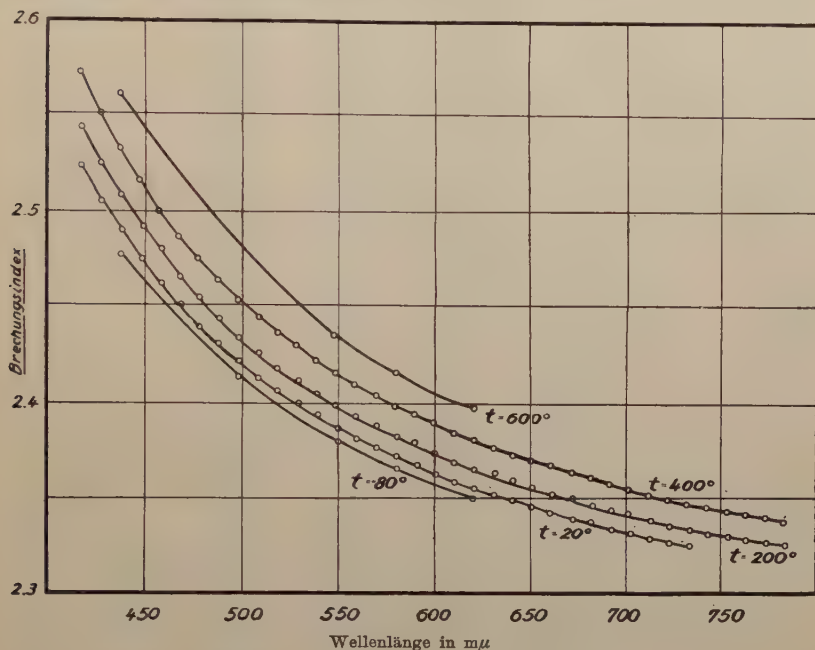


Fig. 1.

holtz aufgestellten Dispersionsformeln als Funktion der Wellenlängen darstellen lassen. Dabei ergab sich für die Brechungsindizes bei 0°, daß mit der Formel

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}$$

die beste Übereinstimmung zu erzielen ist. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben. Für die Konstanten wurden folgende Werte gefunden:

$$m = 3,0221, \quad m' = 2,0998, \quad \lambda' = 253,2 \mu.$$

Zu ihrer Berechnung wurden die den Wellenlängen

$$\lambda = 416, \quad \lambda = 546, \quad \lambda = 732 \mu$$

entsprechenden Brechungsindizes aus der in großem Maßstabe gezeichneten Kurve entnommen. Da sich die beobachteten Werte verhältnismäßig gut an die nach obiger Ketteler-Helmholtzschen Formel berechneten anschließen, so kann man annehmen, daß die Dispersion

Tabelle 3. Prisma I.

Wellenlänge $m\mu$	Temp.	n	Temp.	n	Berechnet nach K.-H. für 0^0	Differenz in Einheiten d. 4. Dezimale
416,2	0,2	2,5214	19,7	2,5240	2,5211	— 3
426,3	0,3	2,5037	20,0	2,5063	2,5034	— 3
436,4	0,3	2,4876	19,4	2,4911	2,4875	— 1
446,6	0,5	2,4731	19,4	2,4760	2,4732	+ 1
456,7	0,3	2,4605	21,9	2,4635	2,4604	— 1
466,8	0,2	2,4486	22,0	2,4523	2,4489	+ 3
477,0	0,3	2,4379	21,5	2,4416	2,4384	+ 5
487,1	0,5	2,4290	21,0	2,4319	2,4289	— 1
497,3	0,2	2,4204	20,3	2,4230	2,4202	— 2
507,4	0,0	2,4123	21,7	2,4150	2,4121	— 2
517,6	0,1	2,4048	22,4	2,4071	2,4052	+ 4
527,7	0,1	2,3982	22,3	2,4001	2,3979	— 3
537,9	0,2	2,3918	21,6	2,3938	2,3916	— 2
548,1	0,3	2,3855	20,0	2,3879	2,3857	+ 2
558,3	0,2	2,3802	21,2	2,3824	2,3801	— 1
568,4	0,3	2,3751	20,4	2,3777	2,3753	+ 2
578,6	0,2	2,3705	21,0	2,3732	2,3705	0
588,8	0,0	2,3657	20,9	2,3683	2,3661	+ 4
599,0	0,6	2,3622	20,9	2,3637	2,3619	— 3
609,2	0,5	2,3579	21,4	2,3596	2,3581	+ 2
619,4	0,5	2,3547	21,4	2,3560	2,3544	— 3
629,7	0,5	2,3513	22,4	2,3527	2,3509	— 4
639,9	0,7	2,3474	21,7	2,3493	2,3477	+ 3
650,1	1,0	2,3445	21,4	2,3463	2,3447	+ 2
660,4	0,9	2,3417	20,7	2,3434	2,3417	0
670,6	1,1	2,3391	21,0	2,3404	2,3391	0
680,8	1,1	2,3364	19,8	2,3382	2,3364	0
691,1	1,0	2,3341	19,9	2,3352	2,3340	— 1
701,3	1,6	2,3315	19,2	2,3330	2,3317	+ 2
711,6	1,5	2,3283	19,4	2,3308	2,3294	+ 11
721,8	1,4	2,3265	20,5	2,3283	2,3274	+ 9
732,0	2,2	2,3248	20,6	2,3263	2,3254	+ 6

der Zinkblende hauptsächlich unter dem Einfluß einer ultravioletten Eigenschwingung steht.

Tabelle 4 ist eine Zusammenstellung der am Prisma II bei Zimmertemperatur gemessenen Brechungsindizes. Auch hier stellt jeder angeführte Wert das Mittel aus je zehn Beobachtungen dar. Sie liegen im allgemeinen etwas tiefer als die des Prismas I, doch bleibt die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze.

In Tabelle 5 sind die von Baille¹⁾, Becquerel²⁾, Des Cloizeaux³⁾, Calderon⁴⁾, Ramsay⁵⁾ und Horn⁶⁾ bei Zimmertemperatur

¹⁾ Baille, Ann. du conserv. des arts et métiers 7, 212, 1867.

²⁾ Becquerel, Ann. chim. phys. 14, 210, 1888.

³⁾ Des Cloizeaux, Nouvelles recherches sur les propriétés des cristaux 1867, S. 515.

⁴⁾ Calderon, Groths ZS. 4, 516, 1880.

⁵⁾ Ramsay, ebenda 12, 218, 1887.

⁶⁾ Horn, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 12, 310 ff., 1899.

Tabelle 4. Prisma II.

Wellenlänge $m\mu$	Temperatur	n	Wellenlänge $m\mu$	Temperatur	n
405,4	21,5	2,5427	598,1	21,4	2,3642
415,5	22,0	2,5246	608,3	22,0	2,3599
425,6	22,0	2,5065	618,5	22,3	2,3562
435,7	21,8	2,4906	628,7	22,4	2,3524
445,9	21,8	2,4756	639,0	22,6	2,3497
456,0	21,3	2,4626	649,2	20,8	2,3459
466,1	20,9	2,4516	659,4	22,3	2,3433
476,3	20,2	2,4412	669,7	21,9	2,3406
486,4	22,2	2,4318	679,9	22,5	2,3380
496,5	22,2	2,4230	690,1	22,6	2,3353
506,7	22,0	2,4150	700,4	22,1	2,3332
516,8	22,1	2,4078	710,6	21,4	2,3306
527,0	22,5	2,4009	720,8	21,4	2,3283
537,1	22,7	2,3945	731,1	21,7	2,3268
547,3	22,8	2,3885	741,3	21,8	2,3248
557,4	22,7	2,3825	751,6	21,9	2,3228
567,6	22,3	2,3774	761,9	21,9	2,3214
577,8	22,5	2,3732	772,1	21,9	2,3196
588,0	21,7	2,3689	782,4	20,1	2,3181

Tabelle 5.

Wellenlänge	Li 669	C 656	D 589	Tl 535	E 527	F 486 $m\mu$
Baille 13°	—	2,3461	2,3695	—	—	2,4350
Des Cloizeaux 15°	2,341	—	2,369	—	—	—
Calderon 20°	—	—	2,3692	—	—	—
Becquerel	—	—	2,3710	—	—	—
Ramsay	—	—	2,369	—	—	—
Horn a) Na- u. H-Spektrum	2,34165	—	2,36923	3,40069	—	—
b) Monochr.	—	2,34363	2,36717	—	—	2,43128
Mell etwa 20° a) P I . . .	—	2,34391	2,36756	—	2,40067	2,43128
b) P II.	2,3409	2,3447	2,3682	2,3956	2,4006	2,4330
	2,3408	2,3442	2,3684	2,3958	2,4009	2,4322

ermittelten Brechungsindizes mit den von mir beobachteten zusammengestellt. Die Werte der einzelnen Wellenlängen in $m\mu$ sind der Interpolationskurve von Bunsen-Kirchhoff entnommen.

3. Messungen bei höheren Temperaturen (200° bis 700°). Von den Messungen bei höherer Temperatur faßt Tabelle 6 diejenigen für 200° zusammen. Jede einzelne Angabe stellt wieder das Mittel aus je zehn Messungen dar. Die Temperaturablesung erfolgte hier noch mittels eines Thermometers, da das Thermolement nur für Temperaturen über 300° geeicht und mit hinreichender Genauigkeit verwendbar war. Der herausragende Faden des Thermometers wurde mit Hilfe eines unmittelbar daneben aufgehängten Fadenthermometers beobachtet und für die Temperaturangabe in Rechnung gebracht.

Tabelle 6. Prisma I.

Wellenlänge m μ	Temperatur	n	Wellenlänge m μ	Temperatur	n
416,2	204	2,5443	609,2	208	2,3705
426,3	204	2,5251	619,4	203	2,3665
436,4	204	2,5086	629,7	205	2,3640
446,6	204	2,4933	639,9	204	2,3600
456,7	205	2,4813	650,1	204	2,3563
466,8	203	2,4663	660,4	205	2,3532
477,0	205	2,4571	670,6	204	2,3502
487,1	204	2,4452	680,8	204	2,3472
497,3	205	2,4359	691,1	204	2,3444
507,4	204	2,4275	701,3	204	2,3428
517,6	205	2,4198	711,6	204	2,3400
527,7	204	2,4124	721,8	204	2,3377
537,9	206	2,4061	732,0	204	2,3354
548,1	204	2,3993	742,3	206	2,3333
558,3	204	2,3938	752,5	204	2,3322
568,4	204	2,3884	762,8	204	2,3301
578,6	205	2,3838	773,0	204	2,3281
588,8	204	2,3802	783,2	204	2,3262
799,0	204	2,3751			

Tabelle 7. Prisma I.

Wellenlänge m μ	Temperatur	n	Wellenlänge m μ	Temperatur	n
415,5	401	2,5735	608,3	402	2,3857
425,6	400	2,5519	618,5	402	2,3815
435,7	401	2,5337	628,7	400	2,3774
445,9	400	2,5165	639,0	400	2,3741
456,0	401	2,5006	649,2	402	2,3711
466,1	399	2,4870	659,4	401	2,3679
476,3	400	2,4762	669,7	401	2,3644
486,4	400	2,4654	679,9	400	2,3614
496,5	401	2,4548	690,1	401	2,3588
506,7	399	2,4458	700,4	400	2,3559
516,8	400	2,4380	710,6	400	2,3528
527,0	401	2,4309	720,8	401	2,3504
537,1	402	2,4234	731,1	402	2,3482
547,3	402	2,4168	741,3	401	2,3464
557,4	401	2,4102	751,6	400	2,3442
567,6	402	2,4050	761,9	400	2,3423
577,8	401	2,3997	772,1	401	2,3408
588,0	404	2,3956	782,4	400	2,3390
598,1	401	2,3901			

Für die Messungen bei 400° wurde schon das Thermoelement verwendet. Tabelle 7 gibt Aufschluß über die Ergebnisse dieser Beobachtungen.

Die nun folgenden Messungen bei 600° sind nicht mehr für so zahlreiche Wellenlängen wie bei den tieferen Temperaturen ausgeführt. Da mit Rücksicht auf die Oxydation der Zinkblende, die bei dieser

Temperatur nur unter Aufwendung sehr großer Mühe und Sorgfalt aufgehalten werden konnte, die Messungsreihe möglichst schnell durchgeführt werden mußte, wurden nur die den kräftigsten Spektrallinien des Quecksilbers entsprechenden Wellenlängen auf dem Monochromator eingestellt, und die zugehörigen Messungen gemacht. Es wurden gerade diese Wellenlängen gewählt, weil die Messungen über 600° sämtlich mit der Hg-Quarzglasbogenlampe als Beleuchtungsquelle gemacht wurden, und eine Übereinstimmung der Wellenlängen für die Aufstellung der Beziehungen zwischen Temperatur, Wellen-

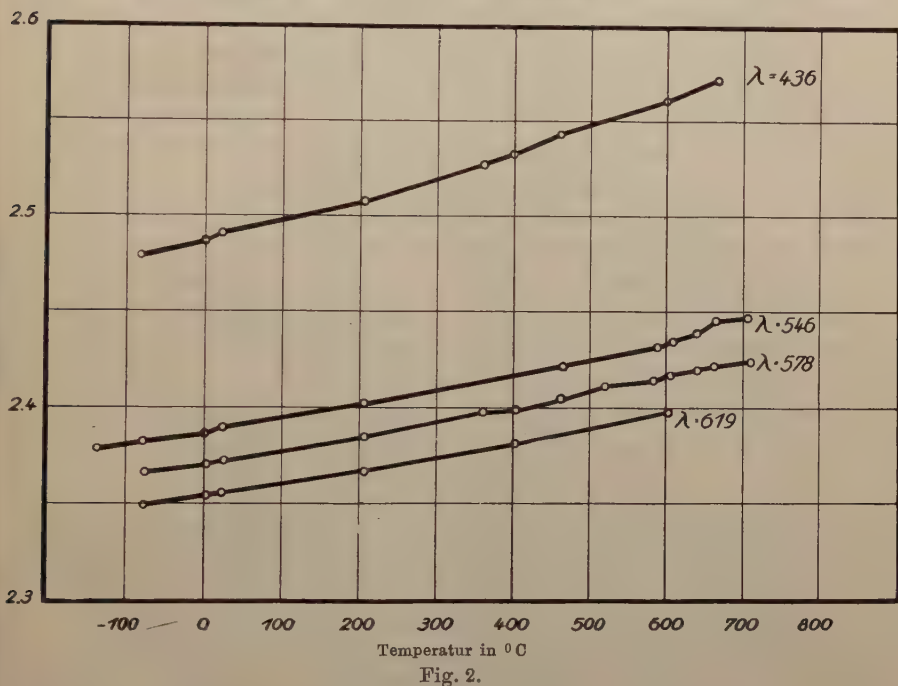


Fig. 2.

länge und Brechungsindex erforderlich war. Die Beobachtungen am Prisma I bei 600° schienen mir weniger zuverlässig, da das Prisma, das ich nach einmaliger Oxydation von neuem poliert hatte, nicht mehr ganz so klar war wie bei den vorhergehenden Messungen und sich außerdem sehr rasch nochmals oxydierte, so daß sich bei der rückwärtigen Messung die Werte der ersten Reihe nicht nochmals prüfen ließen. Deswegen habe ich die ganze Messungsreihe noch an einem anderen Prisma — P III — vorgenommen und die resultierenden Werte mit Ausnahme des Wertes bei 619 μ , der bei P I besser mit dem berechneten übereinstimmte, in die Tabellen 8 bis 11 ein-

getragen. Der Vollständigkeit halber gibt Tabelle 12 nochmals eine Nebeneinanderstellung der Werte für P I und P III. Die Brechungsindizes sind nach wie vor das Mittel aus je zehn Messungen.

Das Prisma IV benutzte ich dazu, um eine durchgehende Messung von Zimmertemperatur aufwärts bis 700° zu erhalten. Da das Prisma, das nach einmaliger Durchmessung im Stickstoffstrom erkaltet noch keine Spur von Oxydation aufwies, so wurde noch eine zweite Versuchsreihe mit ihm angestellt. Die jetzt beobachteten Brechungsindizes ordneten sich gut in die Kurve der zuerst bestimmten ein. Die einzelnen Werte, die mit in die Tabellen 8 bis 11 eingetragen sind, stellen hier das Mittel aus je fünf Messungen dar.

In den Tabellen 8 bis 11 findet sich in der zweiten Spalte eine Übersicht über die Brechungsindizes für vier verschiedene Wellenlängen bei verschiedenen Temperaturen. Es war leider nicht möglich diese Übersicht an Hand eines einzigen Prismas zu geben, weil dann die in Fig. 2 graphisch dargestellten Werte bei etlichen Temperaturen hätten interpoliert bzw. extrapoliert werden müssen und auf diese Weise das Bild weniger zuverlässig geworden wäre. Zur schnellen Orientierung habe ich den jeweiligen Brechungsindizes die dem zugehörigen Prisma entsprechende Kennziffer angehängt. Die den beobachteten Werten in Spalte 3 zur Seite gestellten berechneten ergaben sich aus der Formel für die Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Temperatur bei bestimmten Wellenlängen:

$$n_t = n_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Für die Wellenlängen $\lambda = 436\text{ m}\mu$, 546 und $578\text{ m}\mu$ berechnet sich:

$$\lambda = 436: n_t = 2,4885(1 + 3,8695 \cdot 10^{-5} \cdot t + 17,9 \cdot 10^{-9} \cdot t^2),$$

$$\lambda = 546: n_t = 2,3870(1 + 2,7508 \cdot 10^{-5} \cdot t + 11,1 \cdot 10^{-9} \cdot t^2),$$

$$\lambda = 578: n_t = 2,3717(1 + 2,5826 \cdot 10^{-5} \cdot t + 9,5 \cdot 10^{-9} \cdot t^2).$$

Um den Zusammenhang mit der Wellenlänge herzustellen, wurden die α - und β -Werte in ihrer Abhängigkeit von λ nach der Formel

$$\alpha = a + b\lambda + c\lambda^2, \text{ bzw. } \beta = d + e\lambda + f\lambda^2$$

interpoliert. Es ergab sich:

$$\alpha = 16,5429 \cdot 10^{-5} - 4,4158 \cdot 10^{-7} \lambda + 3,4612 \cdot 10^{-10} \lambda^2,$$

$$\beta = 64,7 \cdot 10^{-9} - 14,36 \cdot 10^{-11} \lambda + 8,32 \cdot 10^{-14} \lambda^2.$$

Die Werte für n_0 können aus der S. 249 angegebenen Formel berechnet werden. Die so ermittelten Werte (siehe Tabelle 13 unter 1) stimmen befriedigend mit denen überein, die sich aus den für die verschiedenen Wellenlängen aufgestellten Interpolationsformeln $n_t = n_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ errechnen, welche in Tabelle 13 unter 2 aufgeführt sind.

Tabelle 8. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Temperatur	Beobachtet n	Berechnet n	Differenz
— 79 ⁰	2,4804 _I	2,4812	+ 8
0	2,4882 _I	2,4885	+ 3
20	2,4917 _I	2,4905	— 12
204	2,5098 _I	2,5100	+ 7
364	2,5299 _{IV}	2,5295	— 4
401	2,5332 _I	2,5343	+ 11
461	2,5441 _{IV}	2,5424	— 17
600	2,5616 _{III}	2,5623	+ 7
664	2,5726 _{IV}	2,5721	— 5

 Tabelle 9. $\lambda = 546 \text{ m}\mu$.

Temperatur	Beobachtet n	Berechnet n	Differenz
— 138 ⁰	2,3792 _I	2,3784	— 8
— 78	2,3828 _I	2,3821	— 7
0	2,3867 _I	2,3870	+ 3
20	2,3890 _I	2,3883	— 7
204	2,4007 _I	2,4015	+ 8
400	2,4177 _I	2,4175	— 2
463	2,4240 _{IV}	2,4231	— 9
581	2,4340 _{IV}	2,4341	+ 1
601	2,4364 _{III}	2,4361	— 3
640	2,4399 _{IV}	2,4399	0
661	2,4420 _{IV}	2,4420	+ 10
704	2,4452 _{IV}	2,4464	+ 12

 Tabelle 10. $\lambda = 578 \text{ m}\mu$.

Temperatur	Beobachtet n	Berechnet n	Differenz
— 78 ⁰	2,3673 _I	2,3671	— 2
0	2,3709 _I	2,3717	+ 8
20	2,3733 _I	2,3729	— 4
205	2,3841 _I	2,3852	+ 11
362	2,3979 _V	2,3968	— 11
400	2,3996 _I	2,3998	+ 2
462	2,4053 _{IV}	2,4048	— 5
521	2,4103 _{IV}	2,4097	— 6
580	2,4148 _{IV}	2,4148	0
602	2,4177 _{III}	2,4167	— 10
640	2,4202 _{IV}	2,4201	— 1
661	2,4214 _{IV}	2,4220	+ 6
706	2,4258 _{IV}	2,4261	+ 3

Tabelle 11. $\lambda = 619 \text{ m}\mu$.

Temperatur	Beobachtet n	Berechnet n	Differenz
— 75 ⁰	2,3508 _i	2,3506	— 2
0	2,3549 _i	2,3551	+ 2
21	2,3561 _i	2,3563	+ 2
203	2,3667 _i	2,3676	+ 9
401	2,3813 _i	2,3812	— 1
602	2,3982 _i	2,3968	— 14

Tabelle 12.

Wellenlänge $\text{m}\mu$	Temperatur	PI n	Temperatur	PIII n
436		fehlt	600 ⁰	2,5616
546	603 ⁰	2,4360	601	2,4364
578	603	2,4179	602	2,4177
619	602	2,3982	604	2,3987

Tabelle 13.

Wellenlänge $\text{m}\mu$	n_0		Differenz in Einheiten der 4. Dezimale
	1.	2.	
416,2	2,5211	2,5216	+ 5
436,0	2,4882	2,4885	+ 3
466,8	2,4489	2,4490	+ 1
517,6	2,4052	2,4052	0
546,0	2,3869	2,3870	+ 1
568,4	2,3753	2,3758	+ 5
619,0	2,3545	2,3548	+ 3
660,4	2,3417	2,3418	+ 1
701,3	2,3317	2,3317	0
732,0	2,3254	2,3254	0
761,9	2,3201	2,3201	0

Mit diesen Hilfsmitteln ist es nun möglich, für jede Wellenlänge und jede Temperatur den Brechungsindex auszurechnen¹⁾. Die in Tabelle 11 für $\lambda = 619 \text{ m}\mu$ gemachten Angaben fußen auf dieser Methode. Ebenso sind die berechneten Brechungsindizes in Tabelle 14, die den an PI und PII — PII war aus dem stärker gefärbten Material hergestellt — bei etwa 20° beobachteten zur Seite gestellt wurden, alle für die Temperatur von 20° mit Hilfe der den jeweiligen

¹⁾ Streng genommen gilt dies nur innerhalb der Wellenlängen von 436 bis 619 $\text{m}\mu$. Die berechneten Werte, die den darüber hinaus liegenden Wellenlängen entsprechen, werden im allgemeinen höher liegen als die beobachteten, weil letztere sich nicht ganz der berechneten Parabel anschließen.

Wellenlängen entsprechenden α , β , n_0 ausgewertet. Die so berechneten Werte weichen von den an P II beobachteten im Mittel um 0,15, maximal um 1,0 Einheiten der dritten Dezimale ab.

Tabelle 14. Temperatur 20°.

Wellenlänge m μ	Berechnet n	Beobachtet P I n	Differenz	Beobachtet P II n	Differenz
416,2	2,5236	2,5240	— 4	2,5233	+ 3
436,0	2,4905	2,4917	— 12	2,4906	— 1
466,8	2,4507	2,4523	— 16	2,4509	— 2
517,6	2,4067	2,4071	— 4	2,4072	— 5
546,0	2,3883	2,3890	— 7	2,3893	— 10
568,4	2,3770	2,3777	— 7	2,3771	— 1
619,0	2,3560	2,3561	— 1	2,3560	0
660,4	2,3430	2,3434	— 4	2,3430	0
701,3	2,3329	2,3330	— 1	2,3330	— 1
732,0	2,3268	2,3263	+ 5	2,3266	+ 2
761,9	2,3214	—	—	2,3214	0

Aus Fig. 2, die den Verlauf der Brechungsindizes mit der Temperatur für vier Wellenlängen angibt, geht hervor, daß mit steigender Temperatur der Brechungsindex der Zinkblende im Violett viel stärker anwächst als im Rot. Das heißt aber nichts anderes, als daß der ultraviolette Absorptionsstreifen sich bei zunehmender Temperatur immer weiter dem sichtbaren Spektrum zuschiebt. Diese Erscheinung wird sich noch deutlicher bei den nachfolgenden Absorptionsmessungen geltend machen.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß alle beobachteten Brechungsindizes ohne Berücksichtigung einer Veränderung der Dichte während der Temperaturerhöhung in den Tabellen angeführt sind. Nach Pulfrich ist der Einfluß von Temperatur und Dichte auf den Brechungsexponenten gleich der Summe aus dem reinen Einfluß von Temperatur und dem reinen Einfluß der Dichte. Brechungsindex n und Dichte ρ stehen in einem Verhältnis, das durch die Newtonsche Formel

$$N = \frac{n^2 - 1}{\rho}$$

ausgedrückt wird. Die Berechnung dieser sogenannten spezifischen Refraktion, die bei einer Änderung der Dichte konstant sein soll, habe ich nicht durchgeführt, da die sich daraus ergebenden Werte für die Dichte doch nicht mit ihrem experimentell festgelegten reinen Einfluß auf den Brechungsexponenten, der sich gewinnen läßt, wenn man die Änderung $\frac{dn}{d\rho}$ des Brechungsexponenten mit der des all-

seitigen Druckes bestimmt, verglichen werden konnten. Für Zimmertemperatur und $\lambda = 588,8 \mu$ ergab sich bei einer Dichte $\rho = 4,06$ und dem beobachteten relativen Exponenten N zu 1,1352. Daraus berechnete ich mit Hilfe des von Fizeau¹⁾ angegebenen linearen Ausdehnungskoeffizienten der Zinkblende für 40° $\alpha = 0,040670$ nach obiger Formel den Brechungsindex bei 700° zu $n_{700} = 2,3555$. Der beobachtete Brechungsindex beträgt für $\lambda = 578 \mu$ bei 706° $n = 2,4258$. Es geht daraus hervor, daß der Einfluß der Dichte auf den Brechungsindex viel geringer ist als der des ultravioletten Absorptionsgebietes. Auf eine Reduktion der relativen Brechungsindizes auf absolute wurde verzichtet, weil die Korrekturen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen würden.

II. Absorption.

1. Meßmethode. Im Anschluß an die Messungen der Brechungsindizes war es interessant, Einblick zu tun in das Verhalten der Durchlässigkeit der Zinkblende bei zunehmender Temperatur. Ich habe deswegen rein qualitativ mit Hilfe eines Glanschen Spektralphotometers, für dessen gütige Überlassung ich dem Direktor des hiesigen physikalischen Instituts, Herrn Professor C. Schaefer, auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte, die Durchlässigkeit der Zinkblende bei Temperaturen bis hinauf zu 700° beobachtet. Zu dem Zwecke stellte ich mir planparallele Platten aus Zinkblende her, und zwar benutzte ich in allen Fällen Platten mit Spaltflächen, so daß sich das ziemlich mühselige Polieren, durch das letzten Endes doch nicht der Hochglanz erreicht wird, wie ihn natürliche Spaltflächen aufweisen, erübrigte. Eine solche Platte, deren Dicke mit dem Sphärometer festgestellt wurde, brachte ich für die ersten Messungen bei Zimmertemperatur mittels Klebwachs so vor den Spalt des Spektralphotometers, daß sie die eine Hälfte des in zwei Teile geteilten Spaltes überdeckte. Beleuchtungsquelle war eine Glühlampe von 200 Kerzen. Der jeweilige Spektralbezirk, in dem die photometrische Messung ausgeführt wurde, war durch seitlich verschiebbare Blenden aus dem Spektrum ausgeschnitten. Er umfaßte einen Skalenteil der am Instrument angebrachten Bunsen-Kirchhoffschen Skale, die vor den Messungen mit Hilfe der H_2 -Röhre und der Na-Linie geeicht und späterhin nochmals kontrolliert wurde, und entsprach im Violett (440μ) einem Bereich von etwa 1μ , im Rot (700μ) von etwa 10μ . Vor Beginn einer Messungsreihe wurde

¹⁾ Fizeau, bei Liebisch, Grdr. der phys. Kristallographie 1891, S. 92.

jedesmal die Nullstellung β des an einem Teilkreis drehbaren Nicol-schen Prismas festgelegt, d. h. es wurde auf gleiche Helligkeit des oberen und unteren Gesichtsfeldes eingestellt. Wenn nun φ den Winkel bedeutet, um den der Nicol gedreht werden muß, damit das durch die Kristallplatte hindurch gegangene Licht mit dem ungeschwächten gleiche Helligkeit besitzt, dann ist die Durchlässigkeit

$$d = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \beta}.$$

Bei den Messungen bei Temperaturen von 400°, 600° und 700° befand sich die Kristallplatte in einem elektrisch geheizten Röhrenofen, bei dem der heizende Platindraht um ein Rohr aus Marquardtscher Masse gewickelt und zur besseren Befestigung mit einem Brei von Marquardtscher Masse bestrichen war. Der Zwischenraum zwischen diesem Rohr und dem nach außen abschließenden Mantelrohr war mit Marquardtscher Masse ausgefüllt. Dieser Ofen war so hygroskopisch, daß es selbst nach stundenlangem Ausglühen bei 1000° und Abkühlung im Stickstoffstrom unmöglich war, die zu untersuchende Platte bei neuem Anheizen vor Oxydation zu schützen. Der Wasserdampf, der sich in geringen Spuren immer wieder an den Quarzglasverschlüssen der Ofenöffnungen niederschlug, wies deutlich darauf hin, daß der trotz aller Vorsichtsmaßregeln beim Abkühlen noch in den Ofen eingedrungene Wasserdampf der Luft bei neuem Anheizen nicht nach außen hin, sondern in das Innere des Ofens hinein diffundierte, weil sich augenscheinlich der Ofen nach außen hin schneller erwärmte als nach innen. Dieser Übelstand wurde dadurch beseitigt, daß ein langes Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase in das innere Rohr des Ofens geschoben wurde, in das durch ein Ansatzrohr der Stickstoff eingeleitet wurde. Die Kristallplatte, die auf einem Platinuntersatz montiert war, wurde so weit in den Ofen gebracht, daß sie ungefähr im Brennpunkt des vor der Lichtquelle befindlichen Kondensors stand. Das Pt-Rh-Thermoelement wurde am Boden der Glasröhre entlang bis an den Kristall herangeführt und die Lötstelle von der Seite her genau über die Platte selbst heraufgehoben.

2. Messungen bei Zimmertemperatur. Bei Zimmertemperatur wurde eine Platte 1 aus der helleren grünlichgelben Blende von der Dicke 2,04 mm sowie eine Platte 2, die aus dem dunkleren bräunlichen Material bestand und eine Dicke von 1,52 mm besaß, durchgemessen. Die Meßgenauigkeit des Photometers ließ sich im gelben Spektralbezirk auf höchstens einen halben Winkelgrad bringen. Die Ergebnisse der Messungen an Platte 1 und 2 sind in Tabelle 15 und

Fig. 3 zusammengestellt. Jeder einzelne Wert ist das Mittel aus vier Beobachtungen, von denen je zwei der aufwärts erfolgenden und die beiden anderen der rückwärtigen Messung entsprechen. Tabelle 16 gibt eine andere Messungsreihe an Platte 1 für Zimmertemperatur an. Die einzelnen Werte sind hier nur aus zwei Beobachtungen gemittelt. Die graphische Darstellung stimmt praktisch mit der nach Tabelle 15 in Fig. 3 aufgezeichneten überein.

Die Kurven der Fig. 3 weisen einen starken Abfall nach kürzeren Wellenlängen hin auf, der ohne weiteres auf den ultravioletten Ab-

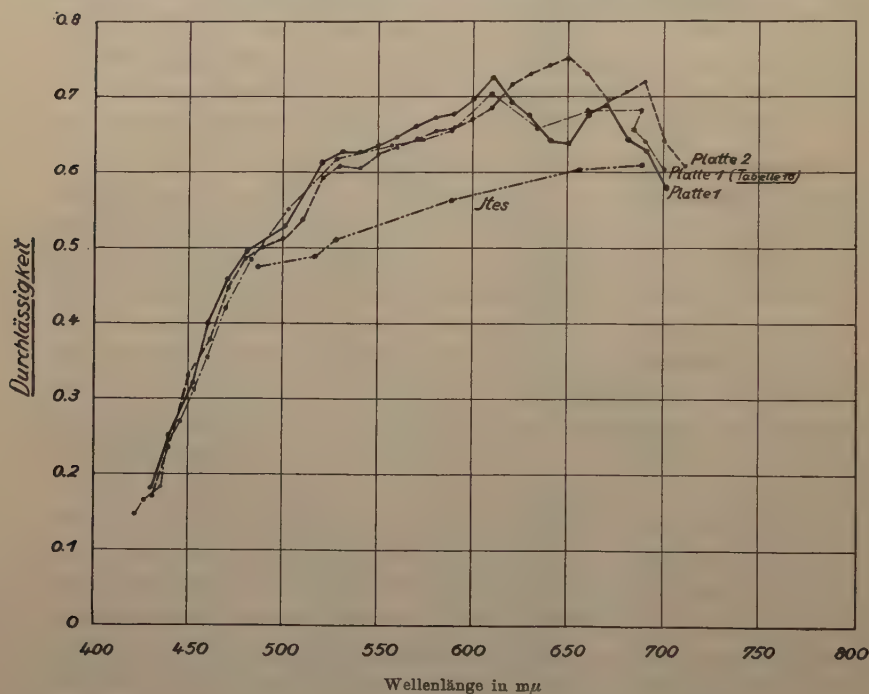


Fig. 3.

sorptionsstreifen schließen läßt. Aber auch nach dem roten Ende des Spektrums zu zeigt sich ein schwacher Abfall der Kurven. Im Gegensatz zu Platte 2 findet sich bei Platte 1 im roten Spektralbezirk zwischen 640 und 650 mμ ein Minimum der Durchlässigkeit, also ein Maximum der Absorption. Mit diesem Minimum der Durchlässigkeit im Rot hängt zweifellos das grünliche Aussehen der Blende zusammen. Denn dieses Minimum tritt, wie wir im folgenden noch sehen werden, an derselben Blende auch bei höheren Temperaturen auf, und zwar mit einer langsamen, aber doch deutlichen Verschiebung

Tabelle 15. Zimmertemperatur etwa 20° ; $\beta = 47^{\circ}$.

Wellenlänge $m\mu$	Platte 1, Dicke = 2,04 mm		Platte 2, Dicke = 1,52 mm	
	q	Durchlässigkeit d	q	Durchlässigkeit d
430	24,5 ⁰	0,181	24,1 ⁰	0,174
440	28,5	0,256	28,3	0,252
450	31,2	0,319	31,6	0,329
460	34,3	0,405	33,3	0,375
470	35,9	0,456	35,7	0,449
480	37,0	0,494	36,8	0,487
490	37,4	0,508	37,2	0,501
500	37,9	0,527	37,5	0,512
510	39,0	0,570	38,2	0,539
520	40,0	0,612	39,5	0,591
530	40,3	0,625	39,9	0,608
540	40,3	0,625	39,8	0,604
550	40,5	0,634	40,3	0,625
560	40,8	0,648	40,5	0,634
570	41,1	0,662	40,7	0,643
580	41,3	0,671	40,9	0,653
590	41,4	0,676	41,0	0,657
600	41,8	0,695	41,3	0,671
610	42,4	0,725	41,6	0,686
620	41,7	0,690	42,3	0,720
630	41,3	0,671	42,5	0,730
640	40,7	0,643	42,7	0,741
650	40,6	0,639	42,9	0,751
660	41,4	0,676	42,5	0,730
670	41,6	0,686	41,8	0,695
680	40,8	0,648	42,0	0,705
690	40,4	0,630	42,3	0,720
700	39,3	0,583	40,6	0,639
710	—	—	40,0	0,612

nach größeren Wellenlängen. Ich möchte das bei der Zinkblende auftretende Absorptionsmaximum im Rot wie auch den Abfall der Kurve nach längeren Wellenlängen auf den der Blende in geringen Spuren beigemengten Gehalt an Fremdschubstanz zurückführen. Denn die tatsächlich vorhandene Eigenschwingung der Zinkblende im Ultrarot, die durch Rubens¹⁾ bei etwa 33μ bestimmt wurde, liegt so weit vom sichtbaren Spektrum entfernt, daß sie weder die Brechungsindizes noch die Absorption der Zinkblende im sichtbaren Spektrum beeinflussen können. Der zwischen den Wellenlängen 520 und $530m\mu$ zu beobachtende Knick der Kurve findet sich auch in der Kurve, die Ites²⁾ für die Durchlässigkeit bei Zimmertemperatur einer Platte aus gelber Blende von Santander, deren Dicke $0,363\text{ mm}$ betrug, erhalten hat, und die ich in Fig. 3 zum Vergleich eingetragen habe.

¹⁾ Rubens und Liebisch, Sitzber. Akad. Wiss. Berlin 1919, S. 886.

²⁾ Ites, Preisschrift Göttingen 1903, S. 31.

Tabelle 16. Platte 1, Dicke = 2,04 mm.
Zimmertemperatur etwa 20°; $\beta = 47^\circ$.

Wellenlänge $m\mu$	φ	Durchlässigkeit d	Wellenlänge $m\mu$	φ	Durchlässigkeit d
422	22,5 ⁰	0,149	556	40,5 ⁰	0,634
427	23,8	0,169	572	40,7	0,643
432	24,8	0,186	589	41,0	0,657
438	27,9	0,244	609	42,0	0,705
445	29,1	0,269	633	41,0	0,657
452	30,8	0,309	660	41,2	0,666
459	32,5	0,353	684	41,0	0,657
467	34,8	0,420	687	41,5	0,680
483	36,8	0,487	690	40,7	0,643
508	38,6	0,554	699	39,8	0,602
527	40,1	0,617			

Ihr Verlauf erstreckt sich nur zwischen den Wellenlängen von 486 $m\mu$ bis hinauf zu 687 $m\mu$ und läßt auf eine Absorption des Blaus und Violetts schließen. Da zu wenig Beobachtungspunkte vorliegen, ist es ungewiß, ob ein Minimum der Durchlässigkeit vorhanden ist. Auf die Differenzen zwischen den von Horn berechneten Absorptionsindizes, deren graphische Darstellung, wenn man das Minimum im Gelb unberücksichtigt läßt, im wesentlichen mit der von Ites übereinstimmt, und den von ihm selbst bestimmten hat Ites schon in seiner Arbeit hingewiesen.

3. Messungen bis 700°. Platte 3 von 2,8 mm Dicke wurde zunächst nochmals bei Zimmertemperatur durchgemessen und dann bei 400° beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben, die graphische Darstellung in Fig. 4. Die Messungen bei 600° und 700° wurden an der Platte 4, die 1,63 mm dick war, ausgeführt. Tabelle 18 gibt die gefundenen Werte an, die in Fig. 4 eingetragen sind. Die Anzahl der Messungen beträgt auch hier für jeden Wert 4. Sowohl Platte 3 wie 4 bestanden aus der helleren grünlichen Blende. Daher findet sich auch wieder bei jeder Messungsreihe das Durchlässigkeitsminimum im Rot. Während dieses bei Zimmertemperatur zwischen 640 und 645 $m\mu$ zu liegen scheint, ist es bei der Kurve für 400° ziemlich scharf bei 646 $m\mu$ ausgeprägt. Bei 600° ist es schon nach 655 $m\mu$ gerückt, während es für 700° nicht mehr eindeutig bestimmbar ist, da es sich schon so weit fortbewegt hat, daß der folgende Anstieg nicht mehr zu beobachten war. Das ganze Bild der Fig. 4 weist deutlich darauf hin, daß sich bei der Zinkblende die Königsbergersche¹⁾ Regel bestätigt: Die Ab-

¹⁾ Königsberger, Ann. d. Phys. 4, 796, 1900.

sorptionszunahme geht der Größe des Brechungsindex und der Größe der Zunahme desselben parallel. Dabei liegt das Gebiet selektiver Absorption im Ultraviolett. Denn die Durchlässigkeitskurven werden mit steigender Temperatur immer stärker nach unten gedrückt, d. h. die Absorption nimmt zu, während gleichzeitig, wie schon oben festgestellt wurde, die Brechungsindizes, die an sich im Violett am größten sind, mit steigender Temperatur wachsen. Wenn berücksichtigt wird, daß der für $460\text{ m}\mu$ bei 700° gemessene Wert infolge ganz minimaler Lichtstärke sehr unsicher festgelegt werden konnte, so läßt sich aus Fig. 4 recht gut ersehen, daß das ultraviolette Ab-

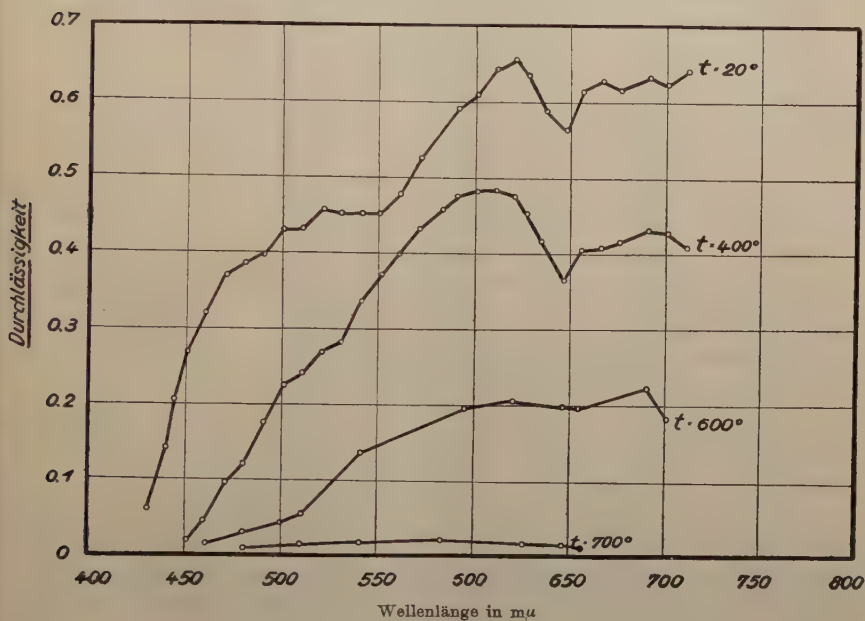


Fig. 4.

sorptionsgebiet sich allmählich in das sichtbare Gebiet hineinschiebt, was ja auch aus der Verschiebung des Minimums im Rot erhellt. Diese Tatsache steht im Einklang mit der von Königsberger aufgestellten Regel, daß in festen selektiv absorbierenden Körpern steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskurve nach größeren Wellenlängen bewirkt.

Es sei hier noch hinzugefügt, daß aus den Messungen der Brechungsindizes notwendig eine Abnahme der Eigenfrequenz der im Ultraviolett schwingenden Elektronen mit zunehmender Temperatur erfolgen muß, wenn die Ketteler-Helmholtzsche Gleichung zu

Tabelle 17. Platte 3, Dicke = 2,8 mm.

Wellenlänge $m\mu$	a) $t = \text{etwa } 20^\circ, \beta = 43^\circ$		b) $t = \text{etwa } 400^\circ, \beta = 46^\circ$	
	φ	Durchlässigkeit d	φ	Durchlässigkeit d
430	18,8 ⁰	0,069	—	—
440	19,6	0,146	—	—
450	25,8	0,269	9,0 ⁰	0,023
460	27,9	0,322	12,2	0,044
470	29,4	0,365	17,6	0,094
480	30,1	0,386	19,3	0,120
490	30,5	0,399	23,4	0,175
500	31,5	0,432	26,1	0,224
510	31,5	0,432	26,8	0,238
520	32,2	0,456	28,3	0,270
530	32,0	0,449	28,9	0,284
540	32,0	0,449	31,2	0,342
550	32,0	0,449	32,2	0,370
560	32,7	0,474	33,2	0,399
570	34,0	0,523	34,2	0,431
582	34,0	0,523	35,0	0,457
590	35,5	0,585	35,5	0,475
600	36,0	0,607	35,6	0,478
610	36,8	0,644	35,7	0,482
620	37,0	0,653	35,6	0,478
625	36,5	0,630	34,6	0,444
634	35,5	0,585	33,7	0,415
645	34,9	0,560	32,0	0,464
655	36,2	0,616	33,5	0,409
665	36,5	0,630	33,6	0,412
675	36,2	0,616	33,7	0,415
690	36,7	0,639	34,4	0,437
700	36,4	0,625	34,1	0,428
710	36,6	0,634	33,5	0,409

Recht besteht. Denn aus ihr ergibt sich, daß eine wirkliche Verschiebung des Absorptionsstreifens bei Temperaturerhöhung vor sich geht. Ob infolge Dämpfung eine Verbreiterung des Absorptionsgebietes eintritt, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Die Werte, die sich nach der Gleichung

$$n_i^2 = m + \frac{m' \lambda_i^2}{\lambda_i^2 - \lambda_i'^2}$$

für die Lage des Absorptionsstreifens bei 0° , 200° , 400° und 600° ergeben, lassen bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf 600° auf eine Verschiebung des Absorptionsgebietes um etwa $6,3 m\mu$ schließen, während die tatsächliche Verschiebung, wie aus den Durchlässigkeitskurven hervorgeht, etwa $10 m\mu$ beträgt. Mit den zur Auswertung der Konstanten benutzten Unterlagen — es wurde λ' mit Hilfe der Brechungsindizes für je drei verschiedene Wellenlängen und für drei

Tabelle 18. Platte 4. Dicke = 1,63 mm.

Wellenlänge m μ	a) $t = 600^0$ etwa $\beta = 45^0$		b) $t = 700^0$ etwa $\beta = 45^0$	
	φ	Durchlässigkeit d	φ	Durchlässigkeit d
460	7,0 ⁰	0,015	3,5 ⁰	0,004
480	9,7	0,029	5,7	0,010
500	12,0	0,045		
510	13,2	0,055	6,7	0,014
540	20,0	0,133	7,1	0,016
582	23,5	0,189	8,3	0,021
620	24,3	0,204	7,2	0,016 ($\lambda = 625$)
645	24,0	0,198	7,2	0,016
655	23,7	0,193	7,0	0,015
690	25,3	0,223		
700	23,0	0,180		

verschiedene Temperaturen bestimmt und die weiteren Werte nach der Formel

$$\lambda' = \lambda_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechnet — war eine bessere Übereinstimmung nicht zu erzielen.

Zusammenfassung.

1. Die hell gefärbte grüngelbe und gelbe Zinkblende von Santander zeigt im sichtbaren Spektralgebiet normale Dispersion, die hauptsächlich unter dem Einfluß einer ultravioletten Eigenschwingung steht.

2. Bei zunehmender Temperatur wächst der Brechungsindex, und zwar für kurzwelliges Licht erheblich stärker als für langwelliges.

3. Die Durchlässigkeit der Blende wächst mit zunehmender Wellenlänge. Das Minimum der Durchlässigkeit im Rot läßt auf eine der Zinkblende beigemengte Fremdsubstanz schließen. Der Abfall der Durchlässigkeitskurve im äußersten Rot wird ebenfalls mit dieser Fremdsubstanz zusammenhängen.

4. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Durchlässigkeit stark ab. Die Absorption wandert vom Ultraviolett her ins sichtbare Gebiet, der von der Beimengung herrührende Streifen im Rot verschiebt sich nach größeren Wellenlängen.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Mineralogischen Institute der Universität Marburg auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Weigel ausgeführt, dem ich für die mir durch ihn gewordene Förderung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

Eichmethoden für Emanationselektrometer.

Von W. Bothe in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1923.)

Die Messung kleinster Emanationsmengen (Größenordnung 10^{-9} Curie und darunter) nach der Emanationsmethode bedingt eine Eichung des zu benutzenden Emanationsinstruments. Die hierzu dienenden Normalpräparate können in der Hauptsache auf drei verschiedenen Wegen gewonnen werden: 1. durch Unterteilung einer nach der γ -Strahlenmethode gemessenen größeren Emanationsmenge; 2. durch Abklingenlassen eines solchen Emanationspräparats; 3. durch Herstellung von Normallösungen, d. h. Radiumlösungen von entsprechend kleinem, genau bekanntem Gehalt. Die drei Methoden wurden auf ihre Brauchbarkeit untersucht, worüber im folgenden berichtet werden soll.

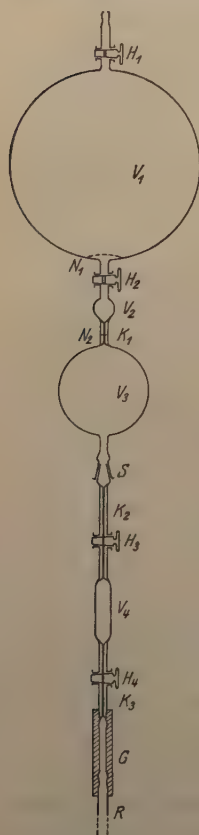


Fig. 1.

1. Die Gaspipette. Eine einfache Vorrichtung, welche gestattet, von einer größeren Emanationsmenge einen bestimmten kleinen Bruchteil von der Größenordnung 10^{-6} sicher und bequem zu entnehmen, zeigt schematisch Fig. 1. Alle Teile, außer dem kurzen Vakuumschlauch G , welcher die Pipette mit dem Barometerrohr R verbindet, sind aus Glas, H_1 bis H_4 sind Hähne von möglichst kleiner Bohrung, S ist ein Verbindungsschliff; Hähne und Schliff werden nur mit einem Minimum von Fett gedichtet. Der Apparat wird bei geöffneten Hähnen durch H_1 auf wenige Zentimeter Hg evakuiert und das Quecksilber durch Heben der mit R verbundenen Niveaueugel bis etwa N_1 hochgetrieben, wobei darauf zu achten ist, daß sich keine Luftblasen fangen. Hierauf läßt man die vorher mit γ -Strahlen gemessene Emanation durch H_1 ein. Die Durchmischung in der großen Kugel V_1 kann beschleunigt werden durch seitliche Erwärmung, etwa mit einer Glühlampe.

Nunmehr senkt man das Quecksilberniveau bis zu der an der Kapillare K_1 angebrachten Marke N_2 und schließt den Hahn H_2 ,

senkt weiter bis unmittelbar unter den Kapillarrhahn H_4 , schließt diesen und nach einigen Sekunden (wegen des Druckausgleiches) auch H_3 . Nun kann der Teil V_4 bei S und G herausgenommen und nach Ausblasen der Ansatzkapillaren $K_2 K_3$ der Inhalt von V_4 einschließlich der beiden Hahnbohrungen von H_3 und H_4 in das Emanationselektrometer übergeführt werden. Ist V_1 das Volumen der großen Kugel, V_2 das Volumen von H_2 bis N_2 ausschließlich der Hahnbohrung H_2 , V_3 von N_2 bis H_3 ausschließlich, V_4 von H_3 bis H_4 einschließlich beider Bohrungen, so beträgt der entnommene Bruchteil der ganzen Emanationsmenge:

$$n = \frac{V_2 V_4}{(V_1 + V_2)(V_2 + V_3 + V_4)}.$$

Bei der im folgenden benutzten Einrichtung war beispielsweise:

$$V_1 = 3951 \text{ cm}^3; V_2 = 1,925_4 \text{ cm}^3; V_3 = 381,0_5 \text{ cm}^3; V_4 = 4,328 \text{ cm}^3.$$

V_1 wurde mit Wasser, die übrigen Volumina mit Quecksilber ausgewogen. Somit war

$$n = (5,44_3 \pm 0,01) 10^{-6}.$$

2. Ausführung der Messungen. Die im folgenden benutzten zwei Instrumente waren gleichartig dimensioniert. Das ältere von beiden wies eine höhere natürliche Zerstreuung auf als das neuere, weshalb die mit dem letzteren ausgeführten Messungen als etwas genauer gelten müssen. Jedes Instrument bestand aus einer mit zwei Hähnen versehenen zylindrischen Ionisationskammer aus Messing von 21 cm Höhe und 7,5 cm Durchmesser, durch deren Decke ein mit Schwefel isolierter Messingstab von 6 mm Durchmesser hindurchgeführt war. Letzterer trug ein Goldblattsystern, welches mit einem Kasten aus Messingblech umgeben war; das Goldblatt trug am Ende ein sehr feines Kupferdrähtchen, welches mittels Ablesemikroskops durch die an dem Kasten angebrachten Glasfenster beobachtet wurde. Die an die zentrale Elektrode angelegte Spannung betrug etwa — 400 Volt, das äußere Gehäuse war geerdet. Die Instrumente waren in einem nur hierfür bestimmten Raum aufgestellt, in welchem größere Temperaturschwankungen vermieden wurden. Vor jeder Messung wurde die „ γ -Strahlenempfindlichkeit“ mittels eines kleinen Radium-Normalpräparats bestimmt, welches in eine neben dem Instrument fest angebrachte Rinne gelegt wurde. Gleichzeitig wurden Barometerstand und Temperatur im Meßraum abgelesen. Die hieraus berechneten Schwankungen der Luftdichte um einen gewissen Mittelwert (entsprechend 760 mm Hg und 17°) sind für einen Zeitraum von vier Wochen in Fig. 2 aufgetragen, gleichzeitig mit den Abweichungen

der γ -Strahlenempfindlichkeit von ihrem „Normalwert“ (20,00 Skt./min). Da die Ionisation durch γ -Strahlen der Gasdichte proportional ist, entfällt höchstens die kleine Differenz zwischen den beiden Kurven auf eine Änderung der Voltempfindlichkeit des Instruments. Letztere ist daher bei den Messungen als konstant angenommen worden. Dagegen wurde für die aus den Dichteschwankungen der Luft resultierende Änderung der Emanationsempfindlichkeit korrigiert. Die Emanationsempfindlichkeit ändert sich nicht einfach proportional der Luftdichte, da ein voll zur Wirkung gelangender α -Strahl eine konstante, von der Dichte unabhängige Ionisation erzeugt. Die anzubringende Korrektur wurde in der Weise ermittelt, daß eine passende Emanationsmenge in das evakuierte Elektrometer eingeführt und bei

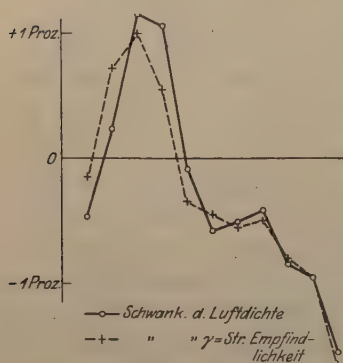


Fig. 2.

etwa 10 cm Unterdruck $3\frac{1}{2}$ Stde. lang darin gelassen wurde; dann wurde unter stufenweisem Zulassen von Luft bis zum völligen Druckausgleich der Abfall des Goldblattes gemessen, wobei der jeweilige Druck an einem Manometer abgelesen wurde. Die Emanationsempfindlichkeit ergab sich nur rund $\frac{1}{4}$ so stark veränderlich wie der Druck. Es wurde daher stets $\frac{1}{4}$ der prozentualen Abweichung der γ -Strahlenempfindlichkeit als Korrektur an den Ablesungen angebracht. Von einer genaueren Bestimmung dieser Korrektur

wurde Abstand genommen, da sie an sich wenig erheblich ist, solange die Temperatur im Meßraum nicht zu stark schwankt¹⁾.

Bei der Prüfung der beschriebenen Gaspipette auf ihre Brauchbarkeit für Eichzwecke geschah das Einbringen der Emanation aus dem Teilvolumen V_4 in das evakuierte Instrument durch sechsmaliges Schleusen durch eine Vorkammer aus Glas von etwa 50 cm³ Inhalt und darauf folgendes langsames Durchspülen bis zum völligen Druckausgleich; die Gründe für diese Maßnahme ergeben sich aus dem Späteren (Ziff. 3). Zwischen Vorkammer und Instrument war ein mit CaCl_2 gefülltes Trockenrohr geschaltet. Nach 3 Stdn. 20 Min., während welcher die innere Elektrode auf etwa -400 Volt aufgeladen war, wurden neun bis zehn Ablesungen gemacht; bei der

¹⁾ Mit einem Ionisationsraum von genügend großen Dimensionen dürfte diese Korrektur praktisch zum Verschwinden zu bringen sein.

Mittelung wurden stets die ersten zwei ausgelassen, da die Möglichkeit vorlag, daß sich kleine Änderungen in der Verteilung des aktiven Niederschlags wegen der Veränderlichkeit des Spannungsgefälles während der Ablesezeit erst allmählich einstellten. Die gemessenen Abfallgeschwindigkeiten wurden für natürliche Zerstreuung korrigiert und, wie oben angegeben, auf normale Luftdichte reduziert. Eine über fünf Wochen sich erstreckende Reihe von Empfindlichkeitsbestimmungen mittels der Gaspipette ergab für das neuere Instrument die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Bei den mit * bezeichneten Messungen blieb die zu unterteilende Emanation nur 35 bzw. 100 Min.

Tabelle 1.

Eingeführte Em.-Menge in 10^{-9} Curie	Skt. min	Skt. min	reduz.	Empfindlichkeit in Skt. min $\cdot 10^{-9}$ Curie	Abweichung vom Mittel in Proz.
2,335	15,87	15,89		6,80	— 0,2*
3,430	23,29	23,25		6,78	— 0,5
1,771	12,12	12,11		6,84	+ 0,4
1,819	12,53	12,54		6,90	+ 1,3
1,840	12,43	12,45		6,77	— 0,6*
1,819	12,80	12,33		6,78	— 0,5
				Mittel: 6,81 ₂	

in der Kugel V_1 (Fig. 1), bei allen übrigen erst einige Stunden unter einseitiger Erwärmung, dann bis zum nächsten Morgen zum Temperatureausgleich. Der Vergleich zeigt, daß ein merklicher Verlust an Emanation, etwa durch Adsorption oder Lösung im Quecksilber auch bei längerem Stehen in dem Apparat nicht eintritt. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel sind von der Größe der der Emanationsmethode überhaupt anhaftenden Fehler; sie sind wesentlich bedingt durch die statistischen Schwankungen in der Zahl der zur Wirkung gelangenden α -Teilchen (Schweidlersche Schwankungen). Dies zeigt eine einfache Überlegung: Nimmt man mit Hess und Lawson¹⁾ die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde emittierten α -Teilchen zu $3,7 \cdot 10^{10}$ an, so emittiert ein Curie Emanation im Gleichgewicht mit seinen beiden kurzlebigen α -strahlenden Zerfallsprodukten die dreifache Zahl. Da im Ionisationsraum nur rund die Hälfte der α -Teilchen zur Wirkung gelangt, so werden im Verlauf einer 150 Sek. dauernden Ablesung mit $2 \cdot 10^{-9}$ Curie im Mittel rund 18 000 α -Teilchen gemessen. Die mittlere Abweichung von dieser Zahl beträgt

1) V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. 127, 405, 1918.

$1/\sqrt{18000} = 0,75$ Proz.; dies ist der mittlere Fehler einer Einzelablesung. In der Tat wurden gelegentlich in einer Ablesungsreihe Schwankungen um $\pm 1,5$ Proz. und mehr beobachtet, während bei der Bestimmung der γ -Strahlenempfindlichkeit die Ablesungen auf etwa $\pm 0,2$ Proz. konstant waren. Auf die Schweidlerschen Schwankungen dürfte auch die zuweilen beobachtete, ruckweise Bewegung des Elektrometerfadens zurückzuführen sein; eine solche wurde auch von Becker¹⁾ bemerkt und als Störungsursache festgestellt. Es ist hiernach erforderlich, bei Emanationsmessungen eine größere Zahl von Ablesungen zu machen.

Die beschriebene Eichmethode ist also gut brauchbar, sie hat vor der Eichung mit abgeklungener Emanation den Vorzug schneller Ausführbarkeit, vor der Anwendung von Normallösungen denjenigen größerer Zuverlässigkeit, wenn etwas Emanation und ein Radiumnormalpräparat zur Verfügung stehen.

3. Die Zerfallskonstante der Radiumemanation. Die Anwendung abgeklungener Emanation für Eichzwecke setzt die genaue Kenntnis der Zerfallskonstante λ der Radiumemanation voraus. Von den zahlreichen, bereits vorliegenden Bestimmungen dieser wichtigen Zahl seien hier nur die letzten erwähnt. M. Curie²⁾ bestimmte λ durch direkte Abklingungsbeobachtungen am γ -Strahleninstrument. Rutherford³⁾ maß die über einen großen Zeitraum abgeklungene Emanation nach der Emanationsmethode, wobei Radiumnormallösungen zur Eichung des Instruments dienten. Diese beiden Bestimmungen führten übereinstimmend zu dem Wert $\lambda = 0,1800 \text{ Tage}^{-1}$. Bothe und Lechner⁴⁾ wandten eine gegenüber der Rutherfordschen etwas abgeänderte Methode an und fanden $\lambda = 0,1819 \text{ Tage}^{-1}$. (Diese λ -Bestimmung soll im folgenden der Kürze halber als „erste“ bezeichnet werden.) Im Laufe der vorliegenden Untersuchung ergaben sich nun Anzeichen dafür, daß der wirkliche Wert von λ zwischen den beiden angegebenen liegt. Es wurde deshalb zunächst eine neue (im folgenden als „zweite“ bezeichnete) Bestimmung von λ nach der Rutherfordschen Methode vorgenommen. Das RaCl_2 -Präparat (etwa 0,4 mg Ra) wurde absolut gemessen, sodann mit sechs passend abgestimmten Emanationsröhrchen direkt verglichen, aufgelöst und daraus drei Normallösungen von je etwa $4 \cdot 10^{-9} \text{ g Ra}$ hergestellt. Die Emanationsröhrchen wurden 63 bis 64 Tage lang dem Zerfall überlassen und

¹⁾ A. Becker, ZS. f. anorg. u. allg. Chemie **124**, 149, 1922.

²⁾ M. Curie, Le Radium **7**, 33, 1910.

³⁾ E. Rutherford, Wien. Ber. **120**, 303, 1911.

⁴⁾ W. Bothe u. G. Lechner, ZS. f. Phys. **5**, 335, 1921.

dann am Emanationsinstrument relativ gemessen; die drei Normalösungen wurden zwischen je zwei Emanationsröhrchen eingeschaltet. Für jede Lösung und jedes Röhrchen wurde die Empfindlichkeit des Instruments bestimmt, wobei für den Abfall der Emanation der Näherungswert $\lambda = 0,1819$ zugrunde gelegt wurde. Korrigiert wurde für den ungelösten Rest des Radiumpräparats, für die Absorption der γ -Strahlen in den Glasröhrchen, für das laufende Gleichgewicht zwischen Emanation und RaC, sowie für die Schwankungen der Luftdichte in der bereits angegebenen Weise. Es ergaben sich die in Spalte 1 und 2 der Tabelle 2 aufgeführten Werte für die Empfindlichkeit, bestimmt an den drei Normalösungen und vier Emanationsröhrchen. Die Differenz zwischen den beiden Mittelwerten besagt,

Tabelle 2.

1.		2.			3.		
Lösungen		Em.-Röhrchen aus Kolben			Em.-Röhrchen direkt		
Tag der Messung	Empfindlichkeit	Tag der Messung	Empfindlichkeit	Abfallzeit Tage	Tag der Messung	Empfindlichkeit	Abfallzeit Tage
11. Jan.	6,61	10. Jan.	6,98	63,4	14. Jan.	6,79	63,2
13. "	6,60	12. "	6,92	63,2	18. "	6,76	63,2
16. "	6,58	15. "	6,94	64,2	—	—	—
—	—	20. "	6,92	63,2	—	—	—
Mittel: 6,597		—	6,94 ₀	63,5	—	6,77 ₅	63,2

daß der angenommene λ -Wert tatsächlich zu groß ist, und zwar, da die mittlere Abfallzeit 63,5 Tage betrug, um

$$-\delta \lambda_2 = \frac{1}{63,5} \lg \frac{6,940}{6,597} = 0,00080.$$

Somit liefert diese Bestimmung den Wert:

$$\lambda_2 = 0,1811_0.$$

Bei diesen Messungen wurde noch folgende Vorsichtsmaßregel beobachtet. Die Emanationsröhrchen wurden nicht direkt in das Elektrometer hinein entleert, sondern zunächst in einen evakuierten Kolben, welcher die gleiche Form hatte (vgl. Fig. 4) und mit der gleichen salzsauren BaCl_2 -Lösung beschickt war, wie die die Normalösungen enthaltenden Kolben. Weiterhin wurden beide Arten von Kolben vollkommen gleichartig behandelt (bis zum beginnenden Sieden erhitzt und langsam Luft hindurchgesaugt). Diese Vorsicht erwies sich als begründet, denn die beiden übrigen Emanationsröhrchen, welche direkt an das dem Instrument vorgeschaltete Trockenrohr angesetzt wurden, lieferten die in Spalte 3 der Tabelle 2 angegebenen,

im Mittel um 2,5 Proz. von Spalte 2 abweichenden Werte. Da nach früher ausgeführten Kontrollen die geringe Menge Chlorwasserstoff, welche mit in das Elektroskop gelangt, keine merkliche Störung verursacht, so ist anzunehmen, daß diese Abweichung ihre Ursache in mechanischen Emanationsverlusten im Chlorcalcium hatte; diese müßten nämlich um so merklicher sein, in je höherer Konzentration die Emanation eingeführt wird. Diese Abweichung erklärt die mangelhafte Übereinstimmung mit der ersten λ -Bestimmung, da bei dieser die Emanation in der letztbeschriebenen Weise eingeführt worden war. Man kann hiernach den früheren Wert korrigieren. Der Abfall der Emanationsröhrchen erstreckte sich bei der ersten λ -Bestimmung auf 56 Tage, daher beträgt die an λ anzubringende Korrektur:

$$\delta \lambda_1 = -\frac{1}{56} \lg 1,025 = -0,00043.$$

Weiterhin ergab die neuerliche Durchrechnung der damaligen Messungen mit Anbringung der oben ermittelten Korrektur für die Dichteschwankungen der Luft (diese wurde seinerzeit doppelt so hoch geschätzt) eine kleine Erniedrigung des λ -Wertes von 0,1819 auf 0,1818₂, so daß sich schließlich das Resultat der ersten Bestimmung ändert in:

$$\lambda_1 = 0,1813_9.$$

Als Fehlerquellen könnten bei der beschriebenen Methode folgende in Frage kommen:

a) Adsorption der Emanation an den Wänden der Emanationsröhrchen. Folgender Versuch zeigte, daß eine solche praktisch nicht eintritt. Zwei gemessene Emanationsröhrchen wurden 29 Tage lang liegen gelassen, bis ihr Gehalt auf einige Tausendstel Millicurie abgeklungen war. Dann wurden die Röhrchen ausgeblasen, mit dem Hammer zerschlagen und rasch in ein Verbrennungsrohr gebracht, in welchem sie bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wurden. Die Luft aus dem Verbrennungsrohr wurde sogleich in das Emanationsinstrument gesaugt und gemessen. Es zeigte sich eine geringe Wirkung, welche bei dem einen Röhrchen etwa $\frac{1}{20\,000}$, bei dem anderen, etwas weniger gleichmäßig erhitzten, etwa $\frac{1}{40\,000}$ der ausgeblasenen Emanationsmenge betrug.

b) Adsorption von Emanation in den Lösungen; eine solche findet nach eingehenden Versuchen von Becker und Holthusen¹⁾ selbst bei verhältnismäßig starken mechanischen Verunreinigungen nicht statt.

¹⁾ A. Becker und H. Holthusen, Heidelb. Akad. d. Wiss. (A), 1913, 6. Abh.

c) Ausfallen von Radium aus den Lösungen und hierdurch bedingte Okklusion von Emanation. Solche liegt bei allen angewandten Vorsichtsmaßregeln (vgl. Ziff. 4) immerhin im Bereich des Möglichen.

Da die letzterwähnte Fehlerquelle einseitig wirkt (nämlich im Sinne einer Erniedrigung von λ), so haftet der bei den beiden ersten λ -Bestimmungen benutzten Methode ein prinzipieller Mangel an, auf dessen Rechnung vermutlich der von Rutherford¹⁾ gefundene kleine λ -Wert (0,1800) zu setzen ist. Deshalb wurde eine dritte Bestimmung nach einer anderen Methode vorgenommen. Diese bestand darin, daß das Emanationsinstrument mittels der oben beschriebenen Gaspipette geeicht wurde²⁾. Hierzu dienten vier Emanationsröhrchen, welche nach erfolgter Unterteilung abwechselnd mit vier früher hergestellten, inzwischen abgeklungenen Röhrchen am Emanationsinstrument relativ gemessen wurden. Hierbei wurde, um ein vollkommen gleichartiges Einlassen der Emanation zu gewährleisten, zwischen das Trockenrohr und das Emanationspräparat stets eine Vorkammer aus Glas von etwa 50 cm³ Inhalt geschaltet, durch welche die Emanation sechsmal geschleust wurde; hierauf wurde mit Luft langsam nachgespült, bis Druckausgleich eingetreten war. Die Empfindlichkeiten $a_1 a_2$ wurden wieder mit dem Näherungswert $\lambda = 0,1819$ berechnet, sie sind in Tabelle 3 gleichzeitig mit den abgerundeten Abklingungszeiten $t_1 t_2$ eingetragen. Korrekturen waren hierbei nicht anzubringen, beide Serien von Röhrchen waren aus dem gleichen Glasrohr hergestellt, so daß die Absorption der γ -Strahlen in der Glaswand sich heraushebt, ebenso wie die Korrektur für das laufende Gleichgewicht. Die Abweichungen zwischen a_1 und a_2 besagen, daß der Ausgangswert 0,1819 für λ zu korrigieren ist um

$$\delta \lambda_3 = - \frac{1}{t_1 - t_2} \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Die so für die vier Röhrchenpaare gewonnenen λ -Werte sind in die letzte Spalte der Tabelle 3 eingetragen; ihr Mittelwert ist:

$$\lambda_3 = 0,1811_9.$$

Schließlich konnte ein vierter Wert für die Zerfallskonstante noch abgeleitet werden aus den in der Reichsanstalt in großer Zahl vorliegenden γ -Strahlenmessungen an Emanationspräparaten verschiedener

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Unterteilte Emanation wurde zur Bestimmung von λ bereits früher von Rutherford und Soddy (Phil. Mag. 5, 445, 1903) und von Rümelin (Phil. Mag. 14, 550, 1907) benutzt.

Tabelle 3.

Abgeklungene Emanation			Unterteilte Emanation			λ
Tag der Messung	Empfindl. a_1	Abfallzeit t_1	Tag der Messung	Empfindl. a_2	Abfallzeit t_2	
5. April . .	7,08	73,2	4. April . .	6,84	7,2	0,18 138
7. " . .	7,14	75,2	6. " . .	6,90	9,2	0,18 138
10. " . .	7,20	78,2	9. " . .	6,77	12,2	0,18 095
12. " . .	7,18	80,2	11. " . .	6,78	14,2	0,18 103

Form¹⁾. Es wurden diejenigen Meßreihen ausgewählt, welche sich 1. auf geometrisch gut definierte Präparate (Röhrchen) bezogen, 2. über einen Zeitraum von mindestens neun Tagen sich erstreckten, und bei welchen 3. ausschließlich die beiden Normalpräparate II und III der Reichsanstalt (14,869 bzw. 2,275 mg) benutzt worden waren; letztere sind diejenigen von den 11 Normalpräparaten, deren Wert am sichersten bekannt ist. Ein Beispiel einer solchen Meßreihe gibt Tabelle 4. Die in der letzten Spalte angegebenen Werte sind um-

Tabelle 4. Präparat L.

Zeit seit Füllung	Wert mg	Umgerechnet auf Zeit der Füllung	Zeit seit Füllung	Wert mg	Umgerechnet auf Zeit der Füllung
0 d 23,75 h	10,271	12,271	6 d 23,50 h	3,445	12,105
2 " 22,33 "	7,133	085	7 " 20,75 "	2,928	075
2 " 23,25 "	7,105	123	7 " 21,00 "	2,917	044
3 " 23,75 "	5,928	154	7 " 21,50 "	2,937	169
4 " 22,33 "	4,986	109	7 " 22,00 "	2,908	092
4 " 23,00 "	4,962	108	9 " 21,25 "	2,028	014
5 " 22,17 "	4,178	117	10 " 23,75 "	1,671	078
5 " 22,50 "	4,164	120			

gerechnet auf einen bestimmten Zeitpunkt, wobei noch der alte Rutherford-Curiesche Wert $\lambda = 0,1800$ zugrunde gelegt wurde. Der zeitliche Gang in diesen Zahlen ist unverkennbar, er zeigt wieder, daß dieser λ -Wert zu niedrig ist. Da der Gang nur klein ist, kann er als linear angesehen werden und auf einfache Weise nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. Man findet für die an dem Ausgangswert 0,1800 anzubringende Korrektur:

$$\delta\lambda = \frac{n}{[r]} \cdot \frac{[r][t] - n[rt]}{n[t^2] - [t]^2},$$

wo n die Zahl der Messungen ist, r die reduzierten Meßresultate und t die Abfallzeiten bezeichnet. Auf diese Weise ergaben vier Emanations-

¹⁾ Diese Methode ist im wesentlichen die von M. Curie (a. a. O.) benutzte.

Tabelle 5.

Präparat	λ	Abfallzeit	Zahl der Messung
<i>L</i>	0,18 142	10 Tage	15
<i>M</i>	0,18 120	9 "	14
<i>N</i>	0,18 111	12 "	13
<i>P</i>	0,18 086	9 "	7

röhrchen die in Tabelle 5 zusammengestellten λ -Werte. Das Mittel der nach der Abfallzeit und der Zahl der Meßpunkte gewichteten Werte beträgt:

$$\lambda_4 = 0,1812_1.$$

Der Nachteil dieser Methode, welcher in der Kürze der Abfallzeit besteht, wird zum Teil ausgeglichen durch die größere Einfachheit und Genauigkeit der γ -Strahlenmessungen gegenüber den Emanationsmessungen; übrigens hätte es keinen Einfluß auf das Endresultat, wenn man diesem letzten Wert für λ ein etwas geringeres Gewicht beilegen würde. Als wahrscheinlichster Wert für λ soll daher das Mittel aus allen vier gewonnenen Werten angenommen werden:

$$\lambda = 0,1812_2 \text{ Tage}^{-1} \pm 0,1 \text{ Proz.}$$

Die Halbwertszeit der Radiumemanation ergibt sich hieraus zu

$$T = 3,825 \text{ Tage} \pm 0,1 \text{ Proz.}$$

Diese Werte können als genügend sicher angesehen werden, um bei der Eichung von Emanationselektrometern zugrunde gelegt zu werden, denn bei einer Abfallzeit von 60 Tagen, wie sie in den meisten Fällen ausreichen dürfte, bewirkt ein Fehler von 0,1 Proz. in λ einen solchen von 1,1 Proz. in dem Eichwert; eine wesentlich größere Genauigkeit wird nur in seltenen Fällen angestrebt werden und ist auch nur durch außergewöhnliche Mittel (Häufung der Messungen) zu erreichen. Die bei der Anwendung dieser Eichmethode zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln ergeben sich aus dem Obigen.

4. Die Normallösungen. Für die Herstellung von Normallösungen diene als Mutterlösung die bei der ersten λ -Bestimmung gewonnene Lösung von einer Konzentration von $3,25_0 \cdot 10^{-9} \text{ g Ra}$ im Kubikzentimeter. Ihre Herstellung war folgende: 1 cm^3 einer klaren, thorfreien RaCl_2 -Lösung, enthaltend ungefähr 0,16 mg Ra, wurde bis gerade zur Trockne eingedampft, eingeschmolzen und die γ -Strahlung des Salzes gemessen. Sodann wurde das Salz wieder gelöst, die Lösung filtriert und mit destilliertem Wasser unter Zusatz von viel HCl und BaCl_2 in einem mehrere Stunden mit stark salzsaurer BaCl_2 -Lösung aus-

gekochten Meßkolben auf 500 cm^3 verdünnt. Von dieser Lösung wurden 2 cm^3 entnommen und in gleicher Weise auf 200 cm^3 verdünnt. Für die Konzentration dieser Lösung ergab sich aus dem γ -Strahlenwert des BaCl_2 -Präparates nach Abzug eines kleinen, auf dem Filter usw. verbliebenen Restes von 0,5 Proz. der obige Wert. Aus dieser Lösung werden in der Reichsanstalt laufend in größeren Zeitabständen Normallösungen in Ampullenform hergestellt (bisher 5 Serien von je etwa 30 Stück). Die Ampullen sind aus Jenaer Phiolenglas und haben die in Fig. 3 dargestellte Form, welche sich beim Umfüllen der Lösungen aus den Ampullen in die zur Messung dienenden Gefäße gut bewährt hat. Die Ampullen werden vor der Füllung mehrere Stunden mit stark salzsaurer BaCl_2 -Lösung auf dem Wasserbad erhitzt und mit destilliertem Wasser gespült. Hierauf wird je 1 cm^3 einer salzsauren BaCl_2 -Lösung hineingegeben, welche in



Fig. 3.

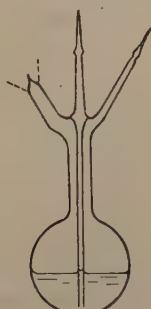


Fig. 4.

großer Menge vorrätig gehalten wird und $0,033\text{ g Ba}$ im Kubikzentimeter enthält. Sodann werden mittels einer Pipette je $1,026\text{ cm}^3$ der kurz vorher gut durchgeschüttelten Mutterlösung entnommen und in die Ampullen gegeben. Schließlich wird der Ampullenhals mit einigen Tropfen destillierten Wassers nachgespült und die Ampulle im Gebläse zugezogen. Bei allen Operationen wird die größte Sorgfalt darauf verwendet, daß keinerlei Spuren von (aktiven oder inaktiven) Verunreinigungen in die Ampulle

gelangen; das Berühren der ausgezogenen Spitzen wird vermieden. Die für die Fertigstellung der Ampullen nötigen Geräte und Flüssigkeiten werden für keinen anderen Zweck benutzt¹⁾.

Von jeder neu hergestellten Serie werden zwei bis vier Stichproben entnommen und kontrolliert. Zu diesem Zweck wird der Inhalt der Ampulle in einen 250 cm^3 -Kolben von der Form der Fig. 4 gebracht, welcher zuvor wieder einige Stunden mit stark salzsaurer BaCl_2 -Lösung ausgekocht und mit etwa 50 cm^3 einer gesättigten HCl-BaCl_2 -Lösung beschickt worden ist²⁾. Die Ampulle wird durch Einsaugen von Wasser nachgespült und schließlich der Kolben auf etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Volumens mit Wasser aufgefüllt, entemaniert

¹⁾ Die Füllung der bisherigen Serien erfolgte in aner kennenswert sorgsamer Weise durch Herrn Techn. Sekr. Schultz.

²⁾ Über ein etwas anderes Verfahren, welches sich ebenfalls gut bewährt hat, vgl. A. Becker, a. a. O., S. 147.

und zugeschmolzen. Nach wenigstens sieben Tagen wird die Emanationsmessung ausgeführt. Hierzu wird der mit dem evakuierten Instrument in Verbindung gebrachte Kolben zum beginnenden Sieden erhitzt und durch die heiße Lösung ein langsamer Luftstrom in das Instrument hineingesaugt¹⁾. Die bisher an dem einen der Instrumente (dem älteren) ausgeführten Kontrollmessungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt²⁾. Spalte 2 enthält die Zeit seit Herstellung der Mutterlösung

Tabelle 6.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Lösung	Aufbewahrungszeit in Monaten			Tag der Messung	Skt. min. $\cdot 10^{-9}$ g Ra
	Mutterlösung	Ampulle	Meßgefäß		
I N_1	3,3	0,1*	0,3*	1. Juli 1921	3,80
II 1015	7,5	0,8	0,4	28. Nov. 1921	3,68
m_3	—	—	8,7	29. „ 1921	3,70
m_2	—	—	11,3	17. Febr. 1922	3,80
II 1026	7,5	6,7	0,6	30. Mai 1922	3,81
II 1029	7,5	6,7	0,6	1. Juni 1922	3,78
III 1045	14,4	0,3	0,3	7. „ 1922	3,74
I 1012	3,3	16,1*	0,4	31. Okt. 1922	3,87
II 1043	7,5	12,0	0,4	2. Nov. 1922	3,78
I N_2	3,3	0,1*	16,4*	3. „ 1922	3,80

bis zur Herstellung der Ampulle, Spalte 3 die Aufbewahrungszeit in der Ampulle, Spalte 4 die Aufbewahrungszeit im Meßgefäß, Spalte 5 das Datum der Messung, Spalte 6 die abgelesenen und korrigierten Skalenteile pro Minute und pro 10^{-9} g Radium. Ein * bezeichnet Gefäße aus Thüringer Glas, alle anderen Gefäße waren aus Jenaer Glas. Die Lösungen m_2 und m_3 sind die bei der ersten λ -Bestimmung benutzten, welche der Mutterlösung direkt entnommen waren. Bei den übrigen bezeichnet I bis III die Seriennummer. Die Tabelle erweist die Übereinstimmung der Normallösungen untereinander, sowie die Haltbarkeit sowohl der Mutterlösung als auch der Eichlösungen in den Ampullen und in den Meßgefäßen über einen Zeitraum von zusammen 20 Monaten. Dasselbe gilt von den am zweiten Instrument ausgeführten Messungen, welche sich noch vier Monate weiter erstrecken. Innerhalb solcher Zeiträume spielt die Glassorte, aus welcher die Gefäße hergestellt sind, keine merkliche Rolle.

¹⁾ Bei einem Ionisationsraum von 3 Litern (also wesentlich größer als der hier benutzte) erübrigt sich das Erhitzen der Lösungen nach P. Ludewig und E. Lorenser, ZS. f. Phys. 13, 284, 1923.

²⁾ Die Kontrollmessungen wurden zum größten Teil durch Herrn Techniker Görke ausgeführt.

Ausgedehntere sorgfältige Beobachtungsreihen an Normalampullen der Reichsanstalt sind inzwischen auch von anderer Seite veröffentlicht worden¹⁾; sie zeigen, daß Übereinstimmung der Ampullen untereinander auf 1 Proz. besteht, und daß die Lösungen auch nach mehrmaliger Benutzung nicht an Emanierungsvermögen einbüßen. Wo die Grenzen der Haltbarkeit liegen, läßt sich nach den beiderseitigen Erfahrungen nicht angeben, doch geht aus einer neueren Untersuchung von Becker²⁾ hervor, daß bei sorgfältig behandelten Radiumlösungen der in Frage stehenden Konzentration selbst über einen Zeitraum von acht Jahren Konstanz der Emanationsabgabe innerhalb 1 Proz. besteht.

Die bis vor kurzem noch vielfach bestrittene Möglichkeit der Herstellung haltbarer Normallösungen kann somit als erwiesen betrachtet werden; insbesondere erfüllen die Normalampullen der Reichsanstalt die praktisch an solche zu stellenden Anforderungen. Ihr Absolutwert sollte der Herstellung nach $3,33_4 \cdot 10^{-9}$ g Ra-Element betragen. Dieser Wert wurde wiederholt kontrolliert durch Vergleich mit abgeklungener Emanation. In zwei ausführlicheren Meßreihen wurden vier Normallösungen mit fünf Emanationsröhrchen, bzw. drei Normallösungen mit vier Emanationsröhrchen abwechselnd gemessen, und zwar 14 bzw. 22 Monate nach Herstellung der Mutterlösung. Bei Zugrundelegung des oben ermittelten λ -Wertes von 0,1812 ergaben sich für den Radiumgehalt der Ampullen die Werte $3,31_1$ bzw. $3,32_7 \cdot 10^{-9}$ g. Die Abweichungen vom Sollwert liegen innerhalb der Meßfehlergrenze von 1 Proz., als endgültiger Wert wird daher

$$\underline{3,33 \cdot 10^{-9} \text{ g Radiumelement} \pm 1 \text{ Proz.}}$$

angenommen. Bei Zugrundelegung dieses Wertes stimmen die Normalampullen auf etwa 0,5 Proz. überein mit den im Freiburger Radiuminstitut hergestellten Pechblendelösungen¹⁾.

Die der zweiten λ -Bestimmung entstammende Mutterlösung wird laufend auf ihre Konstanz untersucht werden und, falls sich diese bestätigt, ebenfalls zur Herstellung von Normallösungen herangezogen werden³⁾.

¹⁾ P. Ludewig und E. Lorensen, a. a. O.

²⁾ A. Becker, ZS. f. anorg. und allgemeine Chemie **124**, 149, 1922.

³⁾ Die Normalampullen werden seitens der Reichsanstalt an Interessenten abgegeben. Die Umfüllung der Lösungen in die zur Messung dienenden Gefäße ist an Hand einer beigegebenen Anweisung leicht ausführbar. Das bei der Eichung selbst einzuhaltende Verfahren ergibt sich aus dem oben Ausgeführten.

Zusammenfassung.

Als Eichpräparate für Emanationsselektrometer kommen folgende in Betracht:

1. Unterteilte Emanationspräparate. Eine einfache Vorrichtung zum Unterteilen der vorher mit γ -Strahlen gemessenen Emanationsröhrchen in passendem Verhältnis wird beschrieben.

2. Abgeklungene Emanationspräparate. Der für die Berechnung des Emanationsgehaltes zugrunde zu legende Wert für die Zerfallskonstante der Radiumemanation wird als Mittel aus vier unabhängigen, nach verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen zu $\lambda = 0,1812_2 \pm 0,1$ Proz. festgelegt.

3. Radium-Normallösungen. Solche werden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellt; ihre Konstanz über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren wurde erwiesen; ihr Absolutwert wurde bei wiederholter Kontrolle in Übereinstimmung mit dem aus dem Gehalt des Ausgangspräparates sich ergebenden Sollwert von $3,33 \cdot 10^{-9}$ g Ra ± 1 Proz. befunden.

Charlottenburg, April 1923.

Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung.

Von Otto Klemperer in Berlin.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1923.)

I. Einleitung und Hauptergebnisse der Untersuchung.

Die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung, d. h. die relative Häufigkeit, mit der die verschiedenen Werte der Geschwindigkeit bei der durch monochromatisches Licht hervorgerufenen Elektronenemission vertreten sind, läßt sich auf zwei Methoden bestimmen. Bei der ersten Methode treten die emittierten Elektronen in ein verzögerndes elektrisches Feld ein, man mißt den von der belichteten Elektrode abfließenden Elektronenstrom als Funktion der Stärke dieses Feldes und erhält so die Menge aller Elektronen, deren kinetische Energie größer oder gleich ist der potentiellen Energie des durchlaufenen elektrischen Feldes, also das Integral der wahren Geschwindigkeitsverteilung in quadratischem Maßstabe der Geschwindigkeitskoordinate. Die zweite Methode besteht darin, daß man die emittierten Elektronen durch ein senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung wirkendes, homogenes Magnetfeld ablenkt, sie werden auf Kreisbahnen laufen, deren Radius ihrer Geschwindigkeit direkt und der Stärke des angewandten Feldes umgekehrt proportional ist. Wird jetzt durch Spalte ein bestimmter Kreis ausgeblendet und hinter den Spalten eine Auffangelektrode angebracht, so kann man den dorthin gelangenden Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Stärke des jeweils angewandten magnetischen Feldes messen und erhält so direkt die Geschwindigkeitsverteilung.

Die erste Methode ist zuerst von Lenard ¹⁾ ausgearbeitet worden und wurde dann in verschiedensten Ausführungen von zahlreichen anderen Autoren benutzt, die letzten Präzisionsmessungen stammen von Millikan ^{2) 3)} und von Hennings und Kadesch ⁴⁾, welche eine bestimmte Maximalgeschwindigkeit fanden, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß die von ihnen aufgenommenen Kurven die Geschwindigkeitsachse in einem wohldefinierten Punkte unter nicht zu spitzem Winkel schneiden. Die magnetische Methode ist bisher nur von Ramsauer ⁵⁾ benutzt worden, der im Gegensatz zu Millikan

¹⁾ Ann. d. Phys. 8, 149, 1902.

²⁾ Phys. Rev. 7, 18, 1916.

³⁾ Ebenda S. 356, 1916.

⁴⁾ Ebenda 8, 209, 1916.

⁵⁾ Ann. d. Phys. 45, 961 u. 1122, 1914.

bei wachsenden Geschwindigkeiten ein langsames asymptotisches Annähern seiner Kurven an die Geschwindigkeitsachse feststellt und deshalb das Bestehen einer Maximalgeschwindigkeit bestreitet. Millikan¹⁾ glaubte, daß die Resultate Ramsauers sich aus nicht genügender spektraler Reinheit seines erregenden Lichtes erklären ließen, oder daß die im Innern des Apparats durch zerstreutes Licht ausgelösten Elektronen die Kurven entstellen müßten, worauf Ramsauer entgegnete²⁾, daß keiner von beiden Punkten in Betracht kommen könnte. Die Frage der maximalen Geschwindigkeiten ist nun von gewisser Wichtigkeit für die Theorie des lichtelektrischen Effekts, denn daß es einen Höchstwert der erzeugten Energie gibt, ist nach den Vorstellungen der Quantentheorie zu erwarten³⁾, während ein asymptotischer Verlauf bestimmte andere theoretische Überlegungen⁴⁾ rechtfertigen würde. Infolgedessen wurde der Widerspruch der Versuchsergebnisse vielfach diskutiert⁵⁾, aber eine weitere experimentelle Untersuchung beider Methoden ist bisher nicht vorgenommen worden.

In der folgenden Arbeit wird nun experimentell gezeigt werden, daß die Messungen Ramsauers durch Elektronenreflexion in erheblichem Maße entstellt sind, und daß hierdurch der langsame asymptotische Abfall in seinen Kurven vorgetäuscht wird. Bei Untersuchung der Gegenspannungskurve wurde gefunden, daß diese sich der Geschwindigkeitsachse anschmiegt und sie in einem wohldefinierten Punkte, entsprechend einer Maximalgeschwindigkeit, tangential berührt.

II. Versuchsanordnung und Apparat.

Die Messungen, sowohl nach der magnetischen wie nach der Gegenspannungsmethode, wurden, um von äußeren Einflüssen möglichst frei zu sein, in demselben Apparat vorgenommen. Dieser bestand mit Ausnahme der belichteten Elektrode vollständig aus Messing, und zwar bestanden Platte und Käfig deshalb aus verschiedenen Metallen, weil hier, wie später noch zu besprechen ist, unter allen Umständen die oben erwähnte Störung der Ramsauerschen Messungen durch die vom zerstreuten Licht im Apparatinnern ausgelösten Elektronen vermieden werden sollte. Freilich mußte infolgedessen auf die Ermittlung der Absolutwerte der Geschwindigkeiten verzichtet werden.

¹⁾ Phys. Rev. 7, 18, 1916.

²⁾ Ann. d. Phys. 52, 483, 1917.

³⁾ Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 48.

⁴⁾ Theoretische Literatur zitiert bei Ramsauer, Ann. d. Phys. 45, 1129, 1914 und Becker, Ann. d. Phys. 60, 30, 1919.

⁵⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 1, 29, 1920.

Die Anordnung im einzelnen ist aus Fig. 1 ersichtlich: R ist ein 16 mm langes Rohr von 16 mm lichter Weite, oben und unten durch je einen aufgeschraubten Deckel verschlossen. Das Innere des Rohres wird durch eine fest eingefügte Scheidewand in vier Räume geteilt. Im ersten befindet sich an einer isolierten Zuleitung (3) das belichtete Plättchen B mit einer Oberfläche 1×8 mm, es ist in der Achse des ebenfalls isolierten Zylinders Z angeordnet, welcher 7 mm weit, 15 mm lang ist und gegenüber der Oberfläche des Plättchens mit einem 4 mm breiten Schlitz versehen ist.

Dieser Schlitz ist von 0,14 mm dicken, in 0,6 mm Abstand senkrecht zur Achsenrichtung und parallel mit der Mantelfläche verlaufenden Drähten überzogen, hinter dem Plättchen befindet sich ebenfalls ein Schlitz, welcher durch Drahtgaze verschlossen ist. Diesen Schlitzen gegenüber befinden sich auch im Rohre R zwei Spalte, durch den ersten, S_1 , tritt der Lichtstrahl ein, zu seinen Seiten sind zwei Fluoreszenzschirmchen angebracht, welche zum Einstufen des Strahlengangs dienen, hinter dem zweiten, S_2 , befindet sich der durchscheinende Fluoreszenzschirm S_2 — Zinksulfid auf Glimmer —, auf welchem von außen, bei richtiger

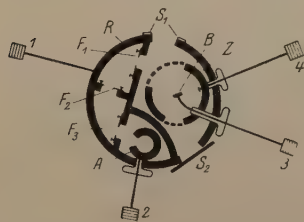


Fig. 1

Apparat zur Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung in natürlicher Größe.

Einstellung des Apparats, ein scharfer Schatten von B sichtbar sein muß. Werden nun von B Elektronen ausgesandt, so können sich diese, durch ein passendes Magnetfeld abgelenkt, auf der durch $F_1 F_2 F_3$ definierten Kreisbahn vom mittleren Radius $r_m = 0,5$ cm bewegen. $F_1 F_2 F_3$ sind drei in die Scheidewand eingesägte Schlitze, vor welche aus 0,25 mm dickem Messingblech verfertigte Spaltblenden mit der

rechteckigen Öffnung $1,0 \times 8,0$ oder $1,8 \times 8,0$ mm vorgeschraubt werden können. Die Elektronen gelangen hierdurch zum Auffangekäfig A , einem mit Bernstein isolierten 4 mm weiten Röhrchen, welches durch Leitung (2) mit dem Elektrometer verbunden werden kann.

Benutzt wurde ein Dolezaleksches Quadrantelektrometer in Quadrantenschaltung mit 120 Volt Nadelpotential, die Empfindlichkeit war rund 1400 mm/Volt, während die Kapazität des gesamten Systems im Durchschnitt etwa 140 cm betrug. Das Elektrometer, welches erschütterungsfrei auf einer Juliussehen Aufhängung stand, war im Ruhezustand geerdet, zur Messung wurde die Verbindung zur Erde durch einen Kontaktöffner unterbrochen und die Aufladung während eines gewissen Zeitintervalls mit Fernrohr und Skale beobachtet.

Das Magnetfeld wurde durch zwei 6 cm weite, 6,5 cm lange, aus je 114 Windungen bestehende Spulen erzeugt, und seine Stärke wurde mit Probespule und ballistischem Galvanometer zu 14,3 Gauß pro Ampere bestimmt. Als Lichtquelle diente eine sehr lichtstarke 110 Volt-Quarz-Quecksilberlampe, deren Licht durch zwei große Quarzprismen zweimal zerlegt wurde. Hinter jedem Prisma befand sich ein Spalt, welcher die gewünschte Wellenlänge aussonderte; es zeigte sich, daß die zweite Zerlegung und Aussonderung durchaus nötig ist, sobald man wirkliche spektrale Reinheit verlangt. Benutzt wurde bei allen Versuchen die Linie $\lambda = 2537 \text{ \AA.-E.}$, da bei dieser die frisch geschabte Zink- oder Aluminiumelektrode am stärksten lichtelektrisch erregt wurde, während das Messinggehäuse hier noch nicht die geringste Aktivität zeigte.

Das Vakuum wurde durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe erzeugt, und der Druck war so niedrig, daß er in einem auf hunderttausendstel Millimeter geeichten MacLeod-Manometer nicht mehr gemessen werden konnte, und das Quecksilber in der Meßkapillare fest haftete. Das Dampfresiduum wurde anfangs durch flüssige Luft ausgefroren, später jedoch nicht mehr, da die Kurven sich hierdurch nicht änderten.

III. Die Gegenspannungsmethode.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung nach der Gegenspannungsmethode wurde das belichtete Plättchen *B* mit dem Elektrometer verbunden, während der ganze übrige Apparat mit Hilfe einer Potentiometerschaltung auf verschiedene elektrische Potentiale gebracht werden konnte. So wurden für die verschiedenen äußerlich angelegten Spannungen die von der Elektrode *B* pro Zeiteinheit abfließenden Ströme ermittelt, die mit einem Zinkplättchen gewonnenen Resultate sind in Fig. 2 als Kurve aufgezeichnet. Als Abszissen sind die Spannungen in Volt, als Ordinaten die Ströme aufgetragen, wobei der zu +1 Volt gehörige Strom gleich 100 gesetzt ist, die absoluten Werte der Elektrometerausschläge sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Wie man sieht, sind die einzelnen Stromintensitäten sehr verschieden, sie nehmen zu größeren Geschwindigkeiten hin — negativen Abszissen — immer mehr ab, und um alle Teile der Kurve genau zu ermitteln, wäre ein ungeheuer großer Meßbereich nötig gewesen; hier wurde diese Schwierigkeit in der Weise umgangen, daß bei den größeren Stromintensitäten das erregende Licht durch eine in den Strahlengang eingeschaltete Irisblende (in der Tabelle durch *Ir* angedeutet) in bekanntem Verhältnis abgeschwächt wurde, und so konnten hinter-

Tabelle 1. Elektronenstrom als Funktion der Gegenspannung.
(Zahlenwerte zu Fig. 2.)

Volt am Gehäuse . . .	-10	-3	-1	-0,6	-0,55	-0,5	-0,45	-0,40	-0,35	-0,3	-0,3 (Ir)
Aufladungen in cm/min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,0	2,3	4,6	8,6	4,3
reduziert	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,6
Prozente	0	—	—	—	0	0,08	0,26	0,60	1,2	2,25	—

Volt am Gehäuse . . .	-0,26	-0,20	(Ir II)	-0,15	-0,1	-0,05	0	+0,05
Aufladungen in cm/min	6,8	9,5	1,1	1,6	2,1	2,8	3,3	4,0
reduziert	13,6	19	19	27,8	36	49	57	69
Prozente	3,52	5,0	—	7,3	9,4	12,8	15,0	18

Volt am Gehäuse . . .	0,1	0,2	0,3	0,4	(Ir III)	0,5	0,6	0,7	0,8
Aufladungen in cm/min	4,9	7,0	9,3	11,5	4,8	5,5	6,3	7,0	7,7
reduziert	84	120	160	198	198	226	260	290	318
Prozente	22	31	42	52	—	59	68	76	83

Volt am Gehäuse . . .	0,9	1,0	1,2	1,5	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0	15	20	25	30
Aufladungen in cm/min	8,4	9,3	9,5	9,8	10,4	10,9	11,0	11,2	11,3	11,7		12,0	
reduziert	346	382	394	405	430	450	455	460	470	485		500	
Prozente	90	100	103	105	112	117	119	121	123	125		130	

einander Stromstärken gemessen werden, die sich verhielten wie 1:5000. Die Kurve beginnt bei etwa $-0,55$ Volt, einer Spannung, welche die schnellsten Elektronen gerade noch überwinden können, fast parallel mit der x -Achse und steigt zunächst immer stärker an. Bei $0,4$ Volt ungefähr haben wir einen Wendepunkt, und von hier ab wird die

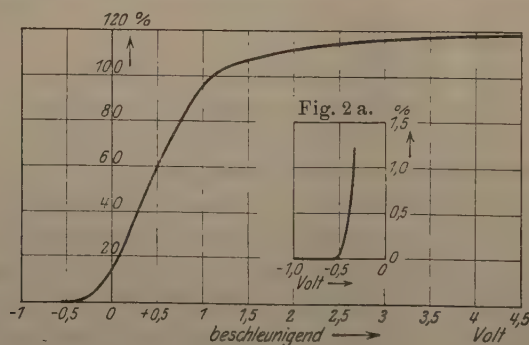


Fig. 2.

Kurve nach der Gegenspannungsmethode.

Kurve wieder weniger steil. Bei etwa $+1,0$ Volt sollte eigentlich Sättigung erreicht sein, denn da hier durch das äußerlich angelegte Potential die zwischen dem Zink und Messing bestehende Kontaktspannung ausgeglichen ist, wirkt jetzt keine Gegenspannung mehr auf die Elektronen. Der ungefähre Wert der Kontaktspannung zwischen

Zink und Messing ist einerseits aus anderen Arbeiten bekannt, andererseits kann er aber auch aus dem bei 1 Volt liegenden Umbiegungspunkt unserer Kurve (Fig. 2) bestimmt werden. Denn falls kein Feld durch Kontaktpotentiale im Innern des Apparats vorhanden wäre, müßte Sättigung immer dann erreicht sein, wenn auch die äußerlich angelegte Spannung verschwindet, wenn aber Sättigung erst bei 1 Volt äußerer Spannung erreicht ist, so kann man hieraus schließen, daß die innere Kontaktspannung — 1 Volt beträgt. Man sieht nun, daß die Stromstärke mit wachsender Spannung auch hinter 1 Volt langsam noch weiter zunimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist Elektronenreflexion, die an den Wandungen des Gehäuses stattfindet und immer dann besonders störend wirkt, wenn der Abstand von der emittierenden zur auffangenden Elektrode klein ist. Diese Störung, welche in der Literatur ausführliche Behandlung gefunden hat¹⁾, läßt sich nur durch Vergrößerung der Elektrodenabstände und Berußen der Auffangelektrode beseitigen, beides kann aus Gründen, die weiter unten noch behandelt werden sollen, hier nicht durchgeführt werden. Wie die Untersuchungen, namentlich von Ladenburg und Markau, l. c., welche unter ähnlichen Verhältnissen (kleine zylindrische Auffangelektrode, zentrales Feld) gearbeitet haben, zeigten, müssen die energiestärkeren Teile unserer Kurve als ziemlich entstellt betrachtet werden, während die niedrigeren Ordinaten noch ein gutes Bild²⁾ der wahren Geschwindigkeitsverteilung ergeben. Da zu größeren Geschwindigkeiten hin nicht nur der erste, sondern auch der zweite Differentialquotient des Stromes, genommen nach der Spannung, dauernd abnimmt, so kann man hier nicht auf einen Schnittpunkt unter endlichem Winkel interpolieren, wie es tatsächlich Hennings und Kadesch, l. c., unter ähnlichen Verhältnissen taten, sondern man muß eine tangentielle Berührung der Kurve mit der x -Achse annehmen. Daß von einem asymptotischen Verlauf keine Rede sein kann, zeigt besonders deutlich Fig. 2a, in welcher der Anfang der Kurve der Hauptfigur in vierzigfach vergrößertem Ordinatenmaßstabe wiedergegeben ist, und aus welcher man ersieht, daß sich der tangentielle Berührungspunkt bei der hier vorhandenen Empfindlichkeit auf einige Hundertstel Volt genau angeben läßt. Aus der tangentialen Art der Annäherung unserer Kurve an die x -Achse kann man schließen, daß die Zahl der Elektronen mit wachsender Geschwindigkeit stark abnimmt, und daß nur noch

¹⁾ O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96, 1908. O. v. Baeyer und A. Gehrts, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 870, 1910. Ladenburg und Markau, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 562, 1908. Hull, Phys. ZS. **10**, 537, 1909.

²⁾ Vgl. S. 298, Fußnote 1.

äußerst wenig Elektronen mit der wirklichen Maximalgeschwindigkeit die Oberfläche verlassen.

IV. Die magnetische Methode.

Um die Geschwindigkeitsverteilung nach Ramsauers Methode zu messen, wurde der Auffangekäfing A (vgl. Fig. 1) mit dem Elektrometer verbunden, während das Gehäuse durch Leitung (1) und (4) geerdet und B dauernd auf dem negativen Potential von 1,0 Volt gehalten war. Das letztere war deshalb nötig, da im Apparat zwischen dem Zinkplättchen B und dem Messingzylinder Z eine bestimmte Kontaktpotentialdifferenz herrscht, welche das Austreten der Elektronen hindern würde und deshalb durch das äußerlich angelegte Potential kompensiert werden muß. Weil nun hier die Größe der Kontaktspannung nur ungefähr bekannt ist, und dieselbe auch nicht ganz konstant bleibt, konnte ihr das äußerlich angelegte Potential nicht vollkommen angepaßt werden, sondern wurde bei allen derartigen Messungen immer auf -1 Volt gehalten. Schaltet man jetzt ein Magnetfeld von der Stärke \mathfrak{H} ein, so ist die Anfangsgeschwindigkeit c der Elektronen, welche durch den Blendenkreis mit dem mittleren Radius r in den Auffangekäfing A gelangen, gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{m c^2}{2} + e(\varphi_B - \varphi_K) = \frac{e^2}{2m} r^2 \mathfrak{H}^2 f_c^2, \quad (1)$$

wo e Ladung, m Masse des Elektrons bedeuten, φ_K ist die Kontaktspannung, φ_B das äußerlich an die Elektrode B angelegte Potential und f_c ein von c abhängiger Korrektionsfaktor für die wegen der endlichen Ausdehnung der Spaltblenden in Betracht kommende Verzerrung der Kurve. Für die verhältnismäßig kleinen magnetischen Felder, die bei den in diesem Kapitel besprochenen Messungen angewendet werden, kommt, wie Ramsauer¹⁾ gezeigt hat, der Faktor f_c kaum in Betracht, ferner ist $\varphi_B - \varphi_K$ hier nahezu gleich 0. Man kann also mit großer Annäherung die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen proportional den gemessenen Feldstärken setzen. Fig. 3 (durchgezogene Linie) zeigt eine nach dieser Methode mit 1,8 mm weiten Spalten F_1 , F_2 , F_3 und Zinkelektrode aufgenommene Kurve, als Abszissen sind die das Magnetfeld erzeugenden (vgl. Kap. II) Stromstärken, welche proportional den Geschwindigkeiten wachsen, aufgetragen, als Ordinaten die am Auffangekäfing A gemessenen Aufladungen in Prozentsen der Ordinate des Maximums. Die durch einen kleinen Ring bezeichneten Punkte, in Tabelle 2 eingeklammerte Werte,

¹⁾ Heidelberger Akademie (A) 1914, Nr. 19.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der durch die Spalte gelangenden Elektronenmenge von der Stärke des magnetischen Feldes (Zahlenwerte zu Fig. 3).

Ampere . .	-2,5	-1,5	-1	-0,7	-0,5	-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2
Prozent . {	0 (0)	0 (0)	2 (2)	6 —	8 (8)	10 (11)	12 (13)	16 (15)	20 (18)	22 (26)	26 (30)

Ampere . .	0,25	0,3	0,33	0,36	0,38	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,48	0,50
Prozent . {	42 —	56 (60)	68 —	80 (82)	94 (90)	96 (97)	100 (100)	100 —	98 (98)	94 (95)	86 (90)	78 (82)

Ampere . .	0,52	0,55	0,58	0,60	0,65	0,70	0,8	1,0	1,2	1,6	2,3	2,5
Prozent . {	66 —	44 (47)	30 —	22 (26)	18 (20)	16 (18)	14 (16)	8 (9)	6 (7)	4 (3)	2 —	— (0)

Die absoluten Werte des Maximums betragen 5,0 und (6,2) cm pro Minute.

sind eine Kontrollmessung der mit Kreuz bezeichneten, inzwischen war der Apparat geöffnet und das Zinkplättchen neu geschabt worden. Die gute Konstanz der Meßresultate war immer zu beobachten, wenn die Zeit,

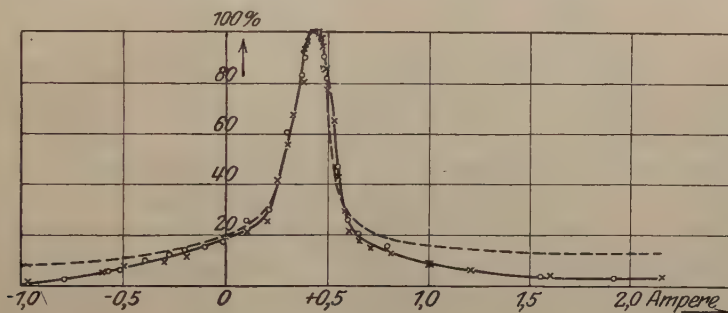


Fig. 3.

Geschwindigkeitsverteilung nach der magnetischen Methode: — mit weiten Spaltblenden, ---- mit engen Spaltblenden, beide auf gleiche Maximalausschläge reduziert.

die seit dem Schaben der belichteten Oberfläche bis zur Messung verging, nicht zu lang war. Man sieht sofort, daß diese Kurve ganz analog derjenigen von Ramsauer verläuft; Ramsauer bringt noch eine Korrektur für „falsches Licht“ an (d. h. durch zerstreutes Licht an den Apparatwandungen und Spaltkanten ausgelöste Elektronen), indem er die Ordinaten seiner Kurven alle um die Höhe der entsprechenden mit „negativem“ (d. h. in entgegengesetzter Richtung wirkenden) Magnetfelde aufgenommenen Ordinaten vermindert. Es ist klar, daß bei der hier verwandten Apparatur (vgl. Kap. II, Inaktivität des Gehäuses) „falsches Licht“ nicht in Betracht kommen kann, und da Ramsauers Kurven den hier erhaltenen nicht unähnlich sind, so muß man die Wirkung des „falschen Lichtes“ für unwesentlich halten,

und seine Korrektur muß auch an seinen Messungen unberechtigt erscheinen. Ein zweiter Fehler wird, wie Ramsauer angibt (l. c., S. 983), durch diese Korrektur nicht berücksichtigt, das ist die Reflexion der Elektronen an den Rändern der Spaltblenden und an der Wand des zweiten Raumes (Fig. 1). Ihre Wirkung hielt Ramsauer nur bei positivem Felde für beträchtlich, da dann eine wesentliche Menge von Elektronen auf Kreisbahnen, welche nicht den vorgeschriebenen mittleren Radius besitzen, durch F_1 hindurchgelangen könnten. Bei der Abszisse 0 beginnt aber unsere Kurve schon in einer Höhe von fast 20 Proz. des Maximalwertes, hier müßte theoretisch, wie es auch bei Ramsauer nach seiner Korrektur der Fall ist, die Ordinatenhöhe ebenfalls gleich Null sein. Man muß also vermuten, daß sich der wirklichen Geschwindigkeitsverteilungskurve eine Kurve reflektierter Elektronen von nicht zu unterschätzender Größe überlagert, und daß die resultierende beider sich in Gestalt der experimentell ermittelten zeigt. Daß dies der Fall ist, werden die Resultate des nächsten Kapitels noch deutlicher zeigen, es soll jedoch hier schon ein Versuch beschrieben werden, welcher beweist, daß es sich tatsächlich um reflektierte Elektronen und nicht etwa um irgend eine andere Störung handelt. Bekanntlich ist die Intensität der reflektierten Elektronenstrahlung abhängig von der Geschwindigkeit der einfallenden, und A. Gehrts¹⁾ hat gefunden, daß, falls Reflexion von Elektronen an metallischen Wänden stattfindet, die Menge der remittierten, d. h. reflektierten und sekundären Elektronen als Funktion der Geschwindigkeit der primären, bei einer 11 Volt entsprechenden primären Geschwindigkeit ein sehr deutliches Minimum erreicht. Um dies in unserem Apparat zu prüfen, wurde beim Magnetfeld 0 die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen vergrößert, indem das an *B* angelegte negative elektrische Potential schrittweise erhöht wurde. In Fig. 4 sind diese Potentiale in Volt als Abszissen, die entsprechenden Aufladungen des Auffangekäfigs in Elektrometerskalenteilen als Ordinaten aufgetragen. Der starke Anstieg im ersten Teil der Kurve kommt durch die im nächsten Kapitel erörterten geometrischen Verhältnisse (Verlauf der Kraftlinien, Richtung der Elektronengeschwindigkeiten) zustande. Man erkennt dann zwischen 11 und 12 Volt das erwartete Minimum, welches in allen Wiederholungen des Versuchs mit größter Deutlichkeit immer wieder auftrat.

Ramsauer glaubte den Einfluß der Elektronenreflexion, dessen Stärke er, wie oben erwähnt, vollständig unterschätzte, dadurch unter-

¹⁾ Ann. d. Phys. 36, 995, 1911.

drücken zu können, daß er die Spalte in seinem Apparat enger wählte. Wenn er nach derartigen Messungen dann seine Korrekturen für „falsches Licht“ anbrachte, fand er, daß die langen Füße an seinen Kurven kleiner geworden waren.

Hier wurden ähnliche Versuche ausgeführt, und die in Fig. 3 punktiert eingezeichnete Kurve wurde bei einer Spaltbreite von F_1 und F_3 gleich 1,0 mm aufgenommen. Die absoluten Werte der Ordinaten hatten sich jetzt gegenüber der Messung mit 1,8 mm Spaltbreite auf etwa $\frac{1}{5}$ verringert, die Kurve der reflektierten Elektronen hatte sich jedoch nur insofern geändert, daß ihre Ordinatenhöhe

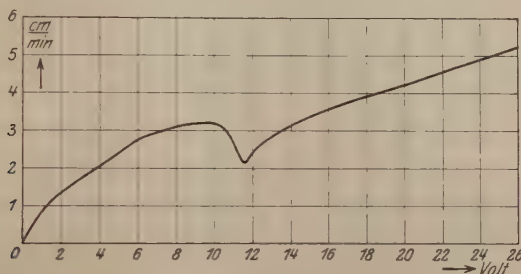


Fig. 4.

Menge der zum Auffangkäfig reflektierten Elektronen als Funktion der an B liegenden Spannung.

eine viel geringere Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes zeigte, so daß nach Ramsauers Korrektur in der Tat ein steilerer Endabfall der Gesamtkurve zustande kommen mußte.

Um nun einen Vergleich der Ergebnisse der magnetischen Methode mit den aus der Gegenspannungsmethode gewonnenen Resultaten zu ermöglichen, wurde einerseits die Gegenspannungskurve (Fig. 2) differenziert und in Fig. 5 als durchgezogene Linie in der Weise dargestellt, daß das Ordinatenmaximum gleich 100 gesetzt und die Abszissen in entgegengesetzter Richtung wie in Fig. 2 aufgetragen wurden. Andererseits wurde die nach der magnetischen Methode gewonnene Kurve (Fig. 3) auf Voltabszissen umgerechnet und mit einer Abszissentranslation, welche dem an B liegenden Anfangspotential von 1 Volt entspricht, als punktierte Linie ebenfalls in Fig. 5 eingezeichnet. Bei der letzteren Kurve müßte man, um zur wahren Geschwindigkeitsverteilung zu gelangen, die in der Figur schätzungsweise als strichpunktierte Linie eingezeichnete Kurve der reflektierten Elektronen in Abzug bringen und dann die Ordinatendifferenzen in richtigem Maßstab (Maximum = 100 gesetzt) einzeichnen. Bei der differenzierten Gegenspannungskurve erscheint der linke Kurvenast, welcher hier den kleinen Anfangsgeschwindigkeiten entspricht, infolge

der oben besprochenen Elektronenreflexion stark abgeflacht, der rechte jedoch verläuft durchaus normal und trifft die x -Achse entsprechend einer wohldefinierten Maximalgeschwindigkeit in einem bestimmten Punkte. Beim Vergleich beider Kurven aber kann man nach Erkennung und Berücksichtigung der besprochenen Fehlerquelle keinen Widerspruch mehr wahrnehmen.

V. Geschwindigkeitsverteilungskurven bei verschiedenen Anfangsspannungen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche werden einerseits das oben erörterte Verfahren der Kompensation der nicht vollständig bekannten Kontaktspannung näher rechtfertigen, andererseits noch

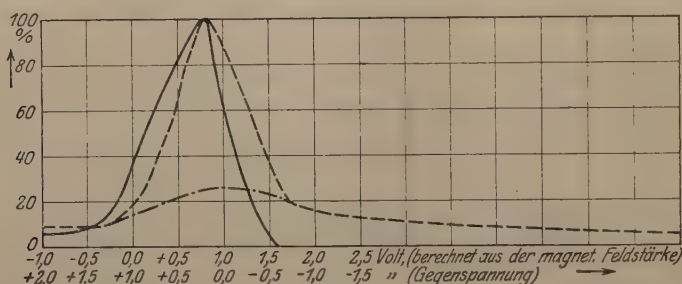


Fig. 5.

----- nach der magnetischen Methode gewonnene Kurve,
 ————— differenzierte Gegenspannungskurve.

deutlicher zeigen, daß die langen Füße an den mit Ramsauers Methode aufgenommenen Kurven nicht irgendwelchen Werten der Geschwindigkeitsverteilung entsprechen können. Davon abgesehen wird hier gezeigt, daß die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung auch bei beschleunigenden elektrischen Potentialen erhalten bleibt. Lenard hatte schon (l. c.) 1902 nachgewiesen, daß die Menge der emittierten Elektronen von der sie beschleunigenden Spannung unabhängig ist. Ob dies auch für die Geschwindigkeitsverteilung zutreffend wäre, ließ sich mit seiner Anordnung nicht zeigen, denn er konnte diese nur messen, indem er Gegenspannung anlegte. Mit der hier beschriebenen Apparatur bereitete eine solche Messung keine Schwierigkeiten, es brauchte nur an das belichtete Plättchen das entsprechende Potential angelegt werden, die Aufnahme der Kurven erfolgte sonst in derselben Weise, wie im vorigen Kapitel beschrieben wurde. Es muß jedoch diesmal nach Gleichung (1) S. 286 eine weit stärkere Verzerrung der aufgenommenen Kurven durch den Spalt-

breiteneffekt erwartet werden. Denn abgesehen von einer proportional \mathfrak{H} stärker werdenden Abflachung des Endabfalls, findet man unter Beachtung von Ramsauers Berechnungen eine proportional \mathfrak{H} anwachsende Verbreiterung der gemessenen Kurven und eine Verschiebung ihrer Maxima zu kleineren Feldstärken hin. Außerdem muß mit wachsendem \mathfrak{H} infolge unseres Abszissenmaßstabs eine dauernde Verschmälerung der Kurven auftreten. Bezeichnet man mit C die schließliche Endgeschwindigkeit eines Elektrons, mit φ die aus Kontaktspannung und angelegtem Potential resultierende Spannung, so ist nach Gleichung (1)

$$c^2 + 2 \frac{e}{m} \varphi = C^2. \quad (2)$$

Betrachtet man nun beispielsweise den Abstand ΔC zweier Abszissen C_1 und C_2 in halber Höhe des Ordinatenmaximums, so findet man, wenn Δc den entsprechenden Unterschied der Anfangsgeschwindigkeiten bezeichnet:

$$\Delta C = C_2 - C_1 = \sqrt{(c_1 + \Delta c)^2 + \frac{2e}{m} \varphi} - \sqrt{c_1^2 + \frac{2e}{m} \varphi}.$$

Nach einer einfachen Umformung erhält man näherungsweise:

$$\Delta C = \frac{\Delta c \sqrt{\frac{m c_1^2}{2}}}{\sqrt{\frac{m c_1^2}{2} + e \varphi}}.$$

Die Differenz zwischen den entsprechenden Feldstärken beträgt:

$$\Delta \mathfrak{H} = \frac{k_1}{\sqrt{k_2 + \mathfrak{H}^2}},$$

wo k_1 und k_2 Konstante bedeuten. Berücksichtigt man außerdem noch den Einfluß des Spaltbreiteneffekts, welcher sich proportional \mathfrak{H} bemerkbar macht, so erhält man:

$$\Delta \mathfrak{H} = \frac{k_1}{\sqrt{k_2 + \mathfrak{H}^2}} + k_3 \mathfrak{H}, \quad (3)$$

wo die Größe der Konstanten k_3 nur von der Breite des angewandten Spalts bestimmt wird. In Gleichung (3) muß $\Delta \mathfrak{H}$ bei kleinen Feldstärken wesentlich durch das erste Glied bestimmt werden, bei größeren tritt das zweite in den Vordergrund, so daß die Kurven zunächst schmaler werden müssen, um sich bei weiter wachsendem \mathfrak{H} wieder zu verbreitern.

Die Fig. 6 und 7 zeigen die erwarteten Veränderungen an Kurven, welche mit Zinkelektrode und 1,8mm weiten Spaltblenden bei 0,6,

4,0, 10,0 und 20,0 Volt äußerlich an B angelegten Spannungen aufgenommen sind. Kurven, welche unter sonst gleichen Verhältnissen mit engeren Spaltblenden erhalten wurden, zeigten wie auf S. 287 größere Konstanz der Kurve reflektierter Elektronen, außerdem war eine geringere Verbreiterung bei wachsendem \mathfrak{H} wegen der geringeren Größe der Konstanten k_s in Gleichung (3) als Unterschiede beim Vergleich mit Fig. 6 und 7 zu bemerken. Die Absolutwerte der Intensitäten waren bei den einzelnen Kurven sehr verschieden groß, doch wurden hier, um besser vergleichen zu können, die Kurvenmaxima alle gleich 100 gesetzt und so sämtliche Kurven auf gleiche

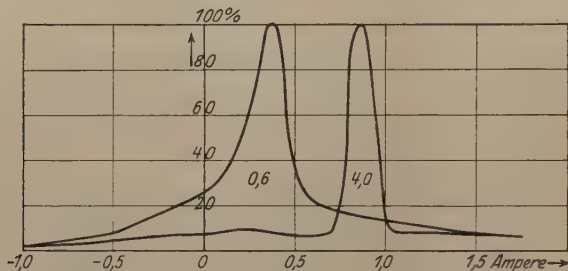


Fig. 6.

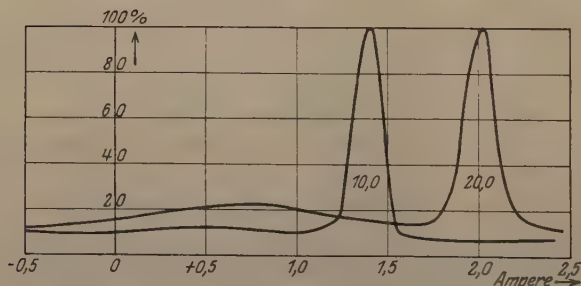


Fig. 7.

Geschwindigkeitsverteilungskurven, aufgenommen bei Anfangsspannungen von 0,6, 4,0, 10,0 und 20,0 Volt, auf gleiche Maximalausschläge reduziert.

Höhe reduziert. Bei 0,6 Volt Anfangsspannung sollte man glauben, daß hier die langsamsten Elektronen aus dem Zylinder Z nicht herauskommen könnten, da die angelegte Spannung noch nicht ausreicht, das Kontaktpotential vollständig zu kompensieren, man bemerkt jedoch an der aufgenommenen Kurve wenig Unterschiede gegenüber der normalen 1 Volt-Kurve, wie sie Fig. 3 zeigt, und dies demonstriert wieder, daß die Störungen zu groß sind, als daß man den wahren Verlauf der niedrigeren Kurventeile erkennen könnte. Bei der 4 Volt-Kurve bemerkt man dann eine ganz beträchtliche relative

Abnahme der reflektierten Elektronen, und man kann hier den Verlauf der Geschwindigkeitsverteilung schon etwa bis zu 10 Proz. Ordinatenhöhe verfolgen. Bei noch größeren Anfangsspannungen wie in Fig. 7 wird das Verhältnis leider wieder schlechter. Dieser werkwürdige Wechsel in der relativen Intensität der reflektierten Elektronen erfolgt nun deshalb, weil die Menge der auf den vorgeschriebenen Kreisbahnen zum Auffangekäfig gelangenden Elektronen in ganz anderer Weise vom Anfangspotential abhängt als die Menge der reflektierten. Die elektrischen Kraftlinien verlaufen nämlich von der Oberfläche des Plättchens *B* normal zur inneren Mantelfläche des Zylinders *Z* (Fig. 1), während die anfänglichen Richtungen der Elektronen nach allen Seiten divergieren. Je größer nun das angelegte Potential ist, um so mehr müssen die Bahnen der Elektronen zum Verlauf der Kraftlinien hingelenkt werden, und um so größer wird die Menge der Elektronen sein, welche bei geeignetem Magnetfeld die drei Spaltblenden des Apparats passieren können. Zeichnet man die absolute Höhe der Maxima unserer Geschwindigkeitsverteilungen als Funktion des an *B* liegenden Potentials, so erhält man eine Kurve, wie sie Fig. 8 für eine Aluminiumelektrode und 1,8 mm weite Spaltblenden darstellt, und

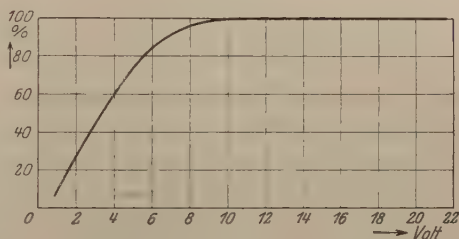


Fig. 8.

Einhüllende der bei verschiedenen Anfangspotentialen aufgenommenen Geschwindigkeitsverteilungskurven.

hat so die Einhüllungskurve aller bei verschiedenen Anfangspotentialen aufgenommenen Geschwindigkeitsverteilungskurven. Die Zunahme der reflektierten Elektronen erfolgt dagegen in anderer Weise und ist schon früher in Fig. 4 wiedergegeben worden. Nimmt man wie Ramsauer an, daß die durch Reflexion nach *A* gelangenden Elektronen größtenteils von den Spaltkanten und der Wand des zweiten Raumes (Fig. 1) reflektiert werden, so wird jetzt auch das starke Anwachsen im ersten Teil der Kurve in Fig. 4 verständlich, denn die Zahl der zu diesen Stellen gelangenden Elektronen muß ebenfalls wachsen mit der Zahl der Elektronen, welche durch das an *B* angelegte Potential befähigt werden, den Spalt *F*₁ zu passieren. Die Menge der nach *A* reflektierten Elektronen muß außerdem größer werden, wenn das angelegte Magnetfeld gerade die Stärke besitzt, welche geeignet ist, möglichst viele der reflektierten Elektronen auf der vorgeschriebenen Bahn zu bewegen. Im Beginn der Kurven,

Tabelle 3.

Abhängigkeit von Anfangspotential und Stärke des Magnetfeldes

An <i>B</i> gemessenes Potential in Volt	1	2	3	4	6	9	10	15	18	20	30
Stromstärke d. Magnetfeldes in Ampere	0,40	0,61	0,76	0,89	1,10	1,35	1,42	1,77	1,94	2,02	2,50
Hieraus berechnet die Elek- tronengeschwindigkeit in Volt	0,9	1,8	2,8	3,8	5,8	8,9	9,7	15,1	18,2	19,8	30,1

Fig. 7, sieht man in der Tat vor den eigentlichen Geschwindigkeitsverteilungskurven sehr flache, aber doch deutliche Maxima. Zu den verschiedenen Geschwindigkeitsverteilungsmaximis gibt Tabelle 3 die Anfangsspannungen und die entsprechenden, das Magnetfeld erzeugenden Stromstärken.

Nach Gleichung (1) ist

$$e \cdot \varphi_B - \frac{e^2 r^2}{2m} \mathfrak{H}^2 f_c^2 = \text{const}, \quad (4)$$

und rechnet man hiernach die magnetischen Feldstärken unter der Annahme $f_c = 1,03$ in Volt um, so erhält man die letzte Zeile unserer Tabelle, deren Differenzen von den Werten der ersten Reihe tatsächlich innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine Konstante ergibt. Die Konstante, welche nach Gleichung (1) durch die Kontaktspannung φ_K und die Anfangsgeschwindigkeit c_0 gebildet wird, ist in der Versuchsreihe zufällig $0,0 + 0,2$ Volt, was bedeutet, daß hier die Kontaktspannung φ_K gleich und entgegengesetzt der Voltgeschwindigkeit von c_0 gewesen ist. Die Gleichung (4) bildet eine brauchbare Methode, um für jede beliebige Spaltblendenausdehnung zu jeder Anfangsgeschwindigkeit c den Korrektionsfaktor f_c zu ermitteln, und hier ausgeführte Messungen bestätigen die von Ramsauer rechnerisch ermittelte Größe der Korrektion. Würde man in unserem Beispiel (Tabelle 3) f_c nur ein wenig anders gewählt haben, so hätte sich dies in einer Änderung unserer Differenz mit wachsendem φ_B bemerkbar gemacht. Betrachtet man wieder Fig. 8, so bemerkt man hier ein überraschend starkes Ansteigen der Kurve, die Intensität des am Elektrometer gemessenen Elektronenstromes hat sich vom feldfreien Zustand bei 1 Volt bis zur Sättigung, welche bei etwa 9 Volt erreicht ist, auf mehr als das Zehnfache gesteigert, dieses Anwachsen erschien so unerwartet groß, daß eine Prüfung der angenommenen Ursache dieser Erscheinung notwendig war. Zu diesem Zwecke wurde folgender Apparat konstruiert (Fig. 9): *B* ist hier das belichtete Plättchen, *Z* ein Messingzylinder, beide möglichst ähnlich den entsprechenden Elektroden des ersten Apparats (Fig. 1) gebaut. In 19 mm Abstand vor der Oberfläche von *B* befindet sich der Auffangekäfig *A*₂, ein

5 mm weites, 8 mm langes, oben und unten durch Deckelchen geschlossenes und mit 1,8 mm breitem Spalt versehenes Messingröhrchen. In 6 mm Abstand unter diesem ist ein ebensolcher Auffangekäfig A_3 angebracht, und beide sind durch einen 8,5 mm breiten mit 2,2 mm weitem Spalt versehenen Messingstreifen A_1 gegen äußerlich auftreffende Elektronen geschützt. Zur Messung wurde Z und A_1 geerdet, B mit einer Potentiometerschaltung auf die verschiedenen Spannungen gebracht, während A_2 bzw. A_3 mit dem Elektrometer verbunden war. Fig. 10 zeigt die an A_2 bzw. A_3 gemessenen Ströme

als Funktion der an B liegenden Spannung, die charakteristische Gestalt der beiden Kurven beweist, daß tatsächlich die oben angenommenen geometrischen Gründe die starke Steigung der Einhüllungskurve (Fig. 8) bedingen. Denn mit wachsender, zwischen B und Z herrschender elektrischer Feldstärke gelangen immer mehr solche Elektronen, deren Wege ursprünglich nach oben und unten (Fig. 9) divergierten, und die deshalb teilweise von A_3 aufgefangen werden konnten, nach A_2 , die Kurve von A_3 steigt nur, bis die zwischen B und Z herrschende Kon-

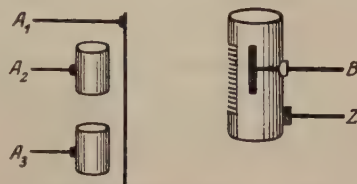


Fig. 9.

Apparat zur Ermittlung des Einflusses der geometrischen Verhältnisse.

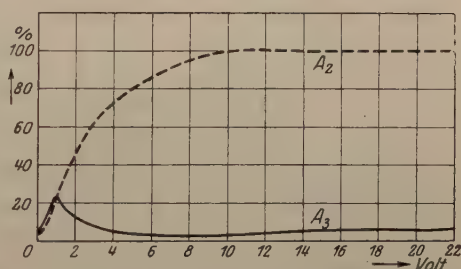


Fig. 10.

Nach A_2 bzw. A_3 — in Fig. 9 gelangende Elektronenmenge als Funktion des an B liegenden Potentials.

taktspannung kompensiert ist und nimmt dann schnell ab. Die Abweichungen der in Fig. 8 von der in Fig. 10 A_2 gezeichneten Kurve sind verständlich, wenn man bedenkt, daß in einem Falle immer nur die häufigste, im anderen alle Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen gleichzeitig in Betracht kommen. Daraus geht auch hervor, daß sich dieser geometrische Effekt für die kleineren Anfangsgeschwindigkeiten etwas schneller bemerkbar machen muß als für die größeren, und insofern könnte man bei den Geschwindigkeitsverteilungskurven in Fig. 6 und 7 bei wachsendem Anfangspotential zunächst eine relative Zunahme der kleineren Geschwindigkeiten erwarten, doch zeigt die Gestalt unserer Kurven, daß dieser

Umstand keine wesentliche Bedeutung haben kann. Da nun unsere Einhüllungskurve (Fig. 8) nach 9 Volt nicht mehr ansteigt, so muß man annehmen, daß bei dieser Spannung die häufigsten Geschwindigkeiten aller verfügbaren Richtungen zum Auffangekäfig gelangen können, und dasselbe muß bei etwas höherer Spannung auch für die größten Geschwindigkeiten der Fall sein, und diese Tatsache legt die Möglichkeit einer weiteren Methode zur Messung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung nahe. Man kann nämlich in diesem Gebiete der vollständigen Sättigung das Magnetfeld vollkommen konstant halten, so daß im Auffangekäfig *A* immer nur Elektronen derselben Endgeschwindigkeit ankommen, aber durch allmähliche Steigerung des Anfangspotentials sorgt man dafür, daß zunächst die schnellsten und dann Elektronen immer langsamerer Anfangsgeschwindigkeiten derartig beschleunigt werden, daß ihre Endgeschwindigkeit den Betrag der oben geforderten annimmt, so daß sie die Spaltblenden passieren und nach *A* gelangen können.

Derartige Versuche ergaben, abgesehen von einer leichten Abflachung des den kleinen Anfangsgeschwindigkeiten entsprechenden Astes, vollkommene Übereinstimmung mit den oben besprochenen Kurven (Fig. 7).

VI. Fehlerquellen und äußere Einflüsse; die lichtelektrische Ermüdung.

Bei der Messung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung sind die Meßresultate oft durch die verschiedensten Nebenerscheinungen verfälscht, und es ist deshalb von Interesse, diese kennen zu lernen, um sie so weit als möglich vermeiden oder eliminieren zu können. Am meisten störend wirkte bei den oben behandelten Versuchen die Elektronenreflexion, diese läßt sich bei der magnetischen Methode überhaupt nicht vollkommen vermeiden, da man hier immer auf Spaltblenden angewiesen ist, an deren Kanten die Elektronen reflektiert werden. Bei der Gegenspannungsmethode läßt sie sich erfolgreich unterdrücken, falls man den Abstand der auffangenden Elektrode von der emittierenden groß im Verhältnis zu den Dimensionen der letzteren wählt. Das ließ sich in unserer Anordnung nicht durchführen, denn da hier die Messungen nach der magnetischen sowie nach der Gegenspannungsmethode in demselben Apparat ausgeführt werden sollten, so konnten infolge der für die erste Methode notwendigen kleinen Dimensionen für die Ausführungen der anderen Methode keine beliebigen Maße gewählt werden. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, mußte nämlich das belichtete Plättchen einerseits auf dem durch die Spalt-

blenden definierten Kreise liegen, andererseits mußte es, weil das elektrische Feld zentral und symmetrisch sein sollte, in der Achse des Zylinders Z angeordnet sein, und dieser Zylinder konnte nicht groß gewählt werden, da die Spaltblenden den Platz in der nächsten Umgebung einnahmen. Der Spaltblendenkreis mußte wiederum deswegen klein sein, weil die zu messenden Elektronengeschwindigkeiten klein waren, anderenfalls man das wirkende Magnetfeld so schwach hätte wählen müssen, daß äußere magnetische Störungen zu befürchten waren. Nun würde vielleicht eine Berührung des ganzen Apparats die Reflexion teilweise verhindert haben, hierdurch wäre jedoch sicher eine neue Fehlerquelle erzeugt worden, dann hätte nämlich das von der Elektrode reflektierte oder sonst im Apparat zerstreute Licht von den Wandungen Elektronen auslösen können, und dies sollte gerade durch unsere Anordnung vermieden werden. Wenn man nämlich nicht für vollständige Inaktivität des Gehäuses sorgt, so wird hierdurch ein steilerer Endabfall¹⁾ der Gegenspannungskurve vorgetäuscht. Fig. 11 zeigt hierfür ein Beispiel, in welchem die Anordnung sonst dieselbe war wie bei Fig. 2,

das Messinggehäuse aber für die benutzte Wellenlänge eine Spur lichtelektrisch aktiv war. Die Kurve sieht normal aus, mündet jedoch etwas steiler in die x -Achse als die frühere (Fig. 2). Bei vergrößerter Empfindlichkeit der Anordnung bemerkt man dann, daß die Kurve die x -Achse schneidet

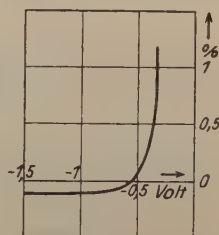
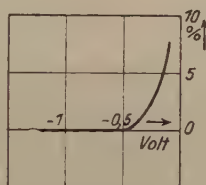


Fig. 11.

Fig. 11 a.

Gegenspannungskurve, aufgenommen bei geringer Aktivität des Gehäuses.

und sich unterhalb derselben fortsetzt, wie es Fig. 11 a in zehnfach vergrößertem Ordinatenmaßstab erkennen läßt; bei genügend großer, an das Gehäuse angelegter negativer Spannung können nämlich dort die ausgelösten Elektronen zum Plättchen B gelangen und dieses negativ aufladen.

Vielleicht ist dies auch der Grund dafür, daß Hennings und Kadesch (l. c.) einen steileren Endabfall an elektronegativen als an elektropositiven Metallen gefunden haben, denn da sie immer die gleiche Auffangelektrode benutzten, muß bei ersteren sich relativ die Aktivität dieser Elektrode stärker bemerkbar gemacht haben, da sie selbst schwächer erregt wurden. Ebenso muß bei Millikans

¹⁾ Findet Elektronenreflexion an der Auffangelektrode statt, so kann hierdurch der Endabfall ein wenig abgeflacht werden.

Versuch dieser Umstand mitgewirkt haben, denn er hat seine Messungen an Alkalimetallen ausgeführt, welche immer etwas verdampfen und, wie Elster und Geitel¹⁾ nachwiesen, sich auf der Gegenelektrode als ganz dünner Überzug niederschlagen.

Die Geschwindigkeitsverteilungskurven sind, wie schon in Fig. 4 am Beispiel der magnetischen Methode gezeigt worden ist, recht konstant, und sie verändern sich auch nicht, wenn für B an Stelle der Zink- eine Aluminiumelektrode benutzt wurde, sondern erlitten dann nur eine kleine Parallelverschiebung infolge der etwas anderen Kontaktspannung. Die konstante Gestalt der Kurven ist, wie oben erwähnt wurde, nur dann zu beobachten, wenn die belichteten Oberflächen verhältnismäßig frisch sind. In dem hier verwendeten Verfahren wurde das zu belichtende Plättchen mit einer Stahlklinge geschabt und danach nur noch mit Pinzetten angefaßt, es wurde möglichst schnell in den Apparat eingesetzt, derselbe darauf sofort verschlossen und evakuiert und nach einigen Stunden die Messung vorgenommen. Die Kurven hatten dann das Aussehen von Fig. 2 und 3. Aber wenn der Apparat schon einige Tage gestanden hatte,

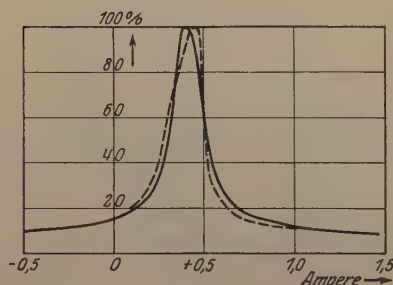


Fig. 12.

Geschwindigkeitsverteilung
an frischerer - - - - - } Oberfläche.
an älterer - - - - - }

machte sich eine deutliche Änderung bemerkbar, nicht nur, daß die Menge der emittierten Elektronen ganz bedeutend abnahm, sondern auch, daß in der überwiegenden Anzahl der beobachteten Fälle eine bestimmte Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung eintrat, war ganz deutlich zu konstatieren. Mit der Gegenspannungsmethode ist diese Erscheinung nicht ohne weiteres festzustellen, denn da gleichzeitig mit der lichtelektrischen Ermüdung immer eine

gewisse Veränderung des Kontaktpotentials einhergeht, und andererseits die gemessenen Ströme sich als Integralwerte aus vielen Geschwindigkeiten zusammensetzen, ist eine Veränderung hier kaum zu bemerken, während die magnetische Methode hierauf viel empfindlicher reagiert. Fig. 12 zeigt zwei Kurven, welche mit der Anfangsspannung von 1 Volt aufgenommen wurden. Die belichtete Oberfläche bestand aus Aluminium, welches in unvergleichlich viel höherem Maße als Zink

¹⁾ Wied. Ann. 43, 237, 1891; Phys. ZS. 14, 741, 1913.

diese Ermüdungserscheinung zeigt, sie war in einem Falle (durchgezogene Linie) mehrere Tage alt, und die Absolutwerte der Intensität waren im Verhältnis zur frischen Oberfläche auf etwa ein Drittel gesunken, außerdem hatte sich infolge der veränderten Kontaktspannung die Abszisse des Maximums verkleinert. Als Unterschied gegen die normale Kurve (punktierte Linie) bemerkt man ein steileres Aufsteigen des linken Astes und ein flacheres Abfallen des rechten, was sich vielleicht durch die Annahme erklären läßt, daß bei der Ermüdung eine Schicht auf der Oberfläche entsteht, durch welche das Austreten der langsameren Elektronen in höherem Maße behindert wird als das der schnellen. Das Eintreten dieser Ermüdung, welches manchmal durch vorübergehendes Einlassen von Luft in den Apparat ziemlich plötzlich hervorgerufen werden konnte, geschah in bisher unkontrollierbarer Weise, es hängt vielleicht mit der Gasbeladung des Metalls zusammen und soll in einer späteren Arbeit noch genauer untersucht werden.

VII. Zusammenfassung.

1. Es existiert in der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung eine wohldefinierte Maximalgeschwindigkeit.
2. Die Menge der Elektronen größter Geschwindigkeit ist relativ sehr klein.
3. Die Gegenspannungsmethode liefert fälschlich einen zu steilen Endabfall der Geschwindigkeitsverteilungskurve, wenn die Auffangelektrode etwas lichtelektrisch aktiv ist. (Diese Fehlerquelle ist immer vorhanden, wenn man, wie Millikan, mit Alkalimetall arbeitet.)
4. Die auf die magnetische Methode gewonnenen Kurven sind in ihren energieschwächeren Teilen durch den Einfluß der Elektronenreflexion entstellt, und es ist deshalb nicht möglich, aus ihnen Schlüsse über die Existenz einer Maximalgeschwindigkeit zu ziehen.
5. Die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung erfährt beim Altern der Oberfläche eine ganz bestimmte Veränderung, indem die relative Häufigkeit der kleineren Geschwindigkeiten schneller abnimmt als die der größeren.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Pringsheim für die freundliche Anregung und Förderung der Arbeit, sowie Herrn Dr. Hettner für seine wertvollen Ratschläge bei ihrer Anfertigung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, im Mai 1923. Physikalisches Institut der Universität.

Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf das Serienspektrum des Heliums¹⁾.

Von W. Tschulanowsky in Petrograd.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1923.)

Nach der Bohrschen Theorie der Atomstruktur besteht das Heliumatom aus einem Kern, einem inneren und einem äußeren Elektron. Die optischen Absorptions- und Emissionerscheinungen sind bedingt durch das Heben bzw. Fallen des äußeren Elektrons von der einen stabilen Bahn auf die andere. Das innere Elektron macht sich in der Optik nur dadurch bemerkbar, daß es die Bahnen des äußeren Elektrons stört und somit die Frequenz der Spektrallinien ändert.

Im Helium sind zwei Systeme von Serien bekannt, die voneinander ganz unabhängig sind, d. h. keine Kombinationen miteinander bilden. Einfachheitshalber wollen wir vorläufig nur das Einzelliniensystem ins Auge fassen. Später gehen wir auch zum Dublettsystem über. Wir beschränken unsere Betrachtung weiter auf die Linien mit den Grundtermen $2P$ oder $2S$, welchen die Quantenzahl 2 entspricht. Alle Serien des Heliums, welche diese Grundterme haben, liegen wesentlich im Sichtbaren und nahen ultravioletten Gebiet. Wir teilen nun alle Linien, welche allen denkbaren Elektronensprüngen entsprechen, nach dem bekannten Verfahren in Serien und schreiben

Tabelle 1.

$2S - mS$ ($m = 3, 4, 5 \dots \infty$) ²⁾	$2P - mS$ ($m = 3, 4, 5 \dots \infty$)
$2S - mP$ ($m = 2, 3, 4 \dots \infty$)	$2P - mP$ ($m = 3, 4, 5 \dots \infty$)
$2S - mD$ ($m = 3, 4, 5 \dots \infty$)	$2P - mD$ ($m = 3, 4, 5 \dots \infty$)
$2S - m\mathcal{A}$ ($m = 4, 5, 6 \dots \infty$)	$2P - m\mathcal{A}$ ($m = 4, 5, 6 \dots \infty$)
$2S - m\mathcal{A}^{(1)}$ ($m = 5, 6, 7 \dots \infty$)	$2P - m\mathcal{A}^{(1)}$ ($m = 5, 6, 7 \dots \infty$)
.....

¹⁾ Diese Arbeit wurde in Tübingen Mitte Januar 1923 abgeschlossen, bevor das Buch von N. Bohr: Über die Quantentheorie der Linienspektren, im Buchhandel erschien. Seine Interpretation der Auflösung der wasserstoffunähnlichen Serienlinien im elektrischen Felde (S. 154—155, Teil III) war mir nicht bekannt.

²⁾ Wir benutzen hier die Serienbezeichnung von Paschen, wie es z. B. in dem neuerschiedenen Buch von F. Paschen und R. Götzte: Seriengesetze der Linienspektren, geschieht, mit folgenden Unterschieden:

1. In der scharfen Nebenserie $2P - mS$ wird $m = 3, 4, 5 \dots \infty$ angenommen. Damit wird die negative Frequenz $2P - 2S$, welche sich dem Bohrschen Schema nicht anpaßt, ausgeschlossen.

2. Die Terme der Bergmannserie werden, wie das in dem optischen Forschungsinstitut in Petrograd üblich ist, mit \mathcal{A} bezeichnet, die der Über-Bergmannserie mit $\mathcal{A}^{(1)}$, die der noch höheren mit $\mathcal{A}^{(2)}$ usw. Dieses Schema hat den

Unter normalen Bedingungen, bei welchen das Atom vom äußeren Felde nicht beeinflußt ist, wie das z. B. in der positiven Säule der Geisslerröhre der Fall ist, sind nur drei unterstrichene Serien sichtbar. Sie sind alle charakterisiert durch die Veränderung der Azimutalquantenzahl um eine Einheit. Das entspricht der Forderung des Bohrschen Korrespondenzprinzips, welches für den Fall abgeleitet ist, daß auf das Atom kein äußeres elektrisches Feld einwirkt. Wenn aber die Atome der Wirkung des äußeren Feldes ausgesetzt sind, muß auch das Korrespondenzprinzip eine andere Form bekommen. Diese Form ist theoretisch noch nicht abgeleitet. Das Experiment zeigt aber, daß die alte Forderung mit wachsendem Felde durchbrochen wird: auch die früher verbotenen Kombinationslinien werden im Spektrum sichtbar. So wurden von J. Stark, J. Koch und G. Liebert viele Glieder der Serien $2P - mP$, $2S - mS$ und $2S - mD$ und der entsprechenden Serien des Dublett-systems im elektrischen Felde gefunden und teilweise gemessen. Besonders gut sind die Beobachtungen für das Dublettsystem ausgeführt. Die Kombinationsserien mit Bergmannschen Termen und Termen von höherer Ordnung wurden bis jetzt nicht mit den im elektrischen Felde beobachteten identifiziert¹⁾.

Stellen wir uns nun die Frage: Wie wird das Heliumspektrum (nur das Einzelliniensystem ist berücksichtigt) aussehen, wenn *alle* Serien erscheinen, welche den Grundterm mit der Quantenzahl 2 haben, d. h. wenn das Korrespondenzprinzip in seiner bekannten Form ganz aufgehoben wird? Die Terme mS und mP sind bekannt bis zu sehr hohen Gliedern. Darum lassen sich die Serien $2S - mS$, $2S - mP$, $2P - mS$ und $2P - mP$ leicht ausrechnen. Die Linien dieser Serien, sogar bei demselben Grundterm, liegen voneinander weit entfernt, da die Elektronen in ihrer Bewegung auf den Bahnen mS und mP stark und dabei verschieden stark gestört sind. Das bedeutet, daß die Größen α_s (negativ) und α_p (positiv) der Terme der

Rydbergschen Form $mS = \frac{N}{(m_1 + m_2 + \alpha_s)^2}$ und $mP = \frac{N}{(m_1 + m_2 + \alpha_p)^2}$

groß und voneinander verschieden sind. Ebenso leicht kann man auch die Serien $2P - mD$ und $2S - mD$ berechnen. Die Linien dieser Serien liegen auch weit von den früher angegebenen Linien der Serien $2S - mS$, $2S - mP$, $2P - mS$ und $2P - mP$, da α_D schon

Vorzug, daß beim Übergang zu höheren Bahnenscharen der immer kleiner werdenden Störung der Bahn durch die inneren Elektronen Rechnung getragen wird, auch gibt es eine fertige und gleichmäßige Benennung für die höheren Ordnungen der Terme.

¹⁾ Siehe erste Anmerkung.

klein ist. Die genaue Lage der Serien $2P - m\mathcal{A}$, $2P - m\mathcal{A}^{(1)} \dots$ kann man nicht angeben, da von allen nötigen hohen Termen nur $4\mathcal{A}$ und $5\mathcal{A}$ bekannt sind ¹⁾. Wir dürfen aber folgendes erwarten: erstens, daß je weitere Bahnenscharen wir betrachten, desto kleiner die Störung der Bewegung wird, d. h. $\alpha_D > \alpha > \alpha_D^{(1)} \dots$, zweitens, daß alle diese Korrekturen α dasselbe Vorzeichen wie α_D haben werden, da schon die Bahnen mD weit von der störenden Bahn des inneren Elektrons entfernt liegen. Daraus folgt, daß alle Terme $m\mathcal{A}$, $m\mathcal{A}^{(1)}$, $m\mathcal{A}^{(2)} \dots$ kleiner als mD sind und die Linien $2P - m\mathcal{A}$, $2P - m\mathcal{A}^{(1)}$, $2P - m\mathcal{A}^{(2)}$ usw. nach der violetten Seite in der angegebenen Ordnung von den Linien $2P - mD$ liegen. Andererseits werden die in Betracht gezogenen Terme nie kleiner als $\frac{N}{(m_1 + m_2)^2}$, wo $\alpha = 0$ angenommen ist. Das bedeutet, daß bei konstant gehaltenem m die Liniengruppe $2P - m\mathcal{A}$, $2P - m\mathcal{A}^{(1)} \dots$ nie eine bestimmte Grenze überschreitet, welche nach der violetten Seite von der Linie $2P - mD$ liegt. Wir können diese Grenze ausrechnen. Dann bekommen wir für die Entfernung der Grenze von den entsprechenden Linien der $2P - mD$ -Serie die Werte in Å.-E., welche in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

$\lambda(2P - 4D) - \lambda_{\alpha=0(m=4)}$	$= 1,6 \text{ Å.-E.}$
$\lambda(2P - 5D) - \lambda_{\alpha=0(m=5)}$	$= 0,7 \text{ Å.-E.}$
$\lambda(2P - 6D) - \lambda_{\alpha=0(m=6)}$	$= 0,36 \text{ Å.-E.}$
$\lambda(2P - 7D) - \lambda_{\alpha=0(m=7)}$	$= 0,24 \text{ Å.-E.}$

Dieser Rechnung ist $N = 109\,722,144 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde gelegt, welche von Paschen für He_+ gefunden wurde. Für das nicht ionisierte Helium wird N nicht genau dasselbe sein. Der Unterschied kann aber für unsere grobe Schätzung keine Bedeutung haben, da es z. B. möglich ist, die Serienformel der diffusen Serie des He in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung auszurechnen, wenn man $N_{\text{He}} = N_{\text{He}_+}$ annimmt ²⁾. Dieselben Überlegungen gelten auch für die Serien mit dem Grundterm $2S$ und den laufenden Termen $m\mathcal{A}$, $m\mathcal{A}^{(1)} \dots$. Alles oben Gesagte läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Wenn alle denkbaren Serien erscheinen, so werden die Linien der Serien $2S - mS$, $2S - mP$, $2P - mS$, $2P - mP$ als einzelne Linien auftreten. Die Linien der Serien $2S - mD$ und $2P - mD$ werden eine „Feinstruktur“ haben, dadurch bedingt, daß

¹⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.

²⁾ A. Fowler, Report on series in line spectra.

die Kombinationen mit den Termen der höheren Klasse dicht bei den Linien der genannten Serien liegen. Dabei wird die Linie $2P-3D$ (bzw. $2S-3D$) „einfach“ sein, weil der niedrigste \mathcal{A} -Term mit $m=4$ beginnt. Die Linie $2P-4D$ (bzw. $2S-4D$) wird „doppelt“ sein, da in ihrer Nähe die Linie $2P-4\mathcal{A}$ liegt. Die Linie $2P-5D$ wird „dreifach“ sein usw.

Wir wollen jetzt dieses Bild mit dem experimentellen Material von J. Stark, J. Koch und G. Liebert vergleichen. Die meisten Untersuchungen sind nach der Kanalstrahlenmethode ausgeführt. Sie geben uns die Zahl der „Komponenten“ der „Zerlegung“ im Felde, lassen aber die Frage, ob diese „Komponenten“ bei dem verschwindend kleinen Felde aus demselben Anfang beginnen, oder vom ersten Moment in einiger Entfernung von der Grundlinie im Felde erscheinen, unerörtert. Wir können auch von den Kathodenschichtuntersuchungen keine Antwort auf diese Frage erwarten, da die bei allen diesen Experimenten verwendete auflösende Kraft viel zu gering war.

Wie gesagt, es wurde beobachtet, daß im Felde außer der Hauptserie und den zwei Nebenserien, welche in der positiven Säule der Geissleröhre sichtbar sind, noch die Serien $2P-mP$, $2S-mS$ und $2S-mD$ erscheinen. „Zerlegt“ werden nur die Serien mit dem laufenden D -Term, die Linien aller anderen Serien werden nur verschoben. In der Tabelle 3 ist unser Schema mit der Beobachtung an den Dublettserien $2p-md$ und $2s-md$ verglichen¹⁾. Wir betrachten hier zum Vergleich das Dublettsystem, weil die Untersuchungen an ihm, wie erwähnt, viel eingehender und an einer größeren Zahl von Linien ausgeführt sind. Alle Zahlen sind hier nach der Kanalstrahlenmethode bestimmt.

Außerdem beobachtete G. Liebert²⁾ in dem Einzelliniensystem folgende Gruppen: $2P-mD$ für $m=4, 5$, bestehend aus 2 bzw. 3 Linien; $2S-mD$ für $m=4, 5, 6, 7$, bestehend bzw. aus 2, 3, 4, 5 Linien. Die übrigen Serien wurden nur verschoben. Also auch in diesem Falle deckt sich unser Schema mit der Beobachtung.

In den oben zitierten Arbeiten wird mehr als einmal betont, daß bei großen Feldern die Komponenten verschwommen sind und so

¹⁾ Unsere Betrachtung ist natürlich auch am Dublettsystem verwendbar, mit dem Unterschiede, daß die Linien nicht mehr einfach sind. Die Struktur der Linien im Helium ist aber viel feiner als die beobachtete „Zerlegung“, und soviel ich aus den weiter zitierten Abhandlungen sehen kann, äußerte sie sich bei den angewendeten Mitteln nicht. Unser Schema muß also mit der Beobachtung völlig übereinstimmen.

²⁾ G. Liebert, Ann. d. Phys. 56, 589, 1918. Nachtrag bei der Korrektur.

Tabelle 3.

Mögliche Gruppe der Linien $2p - m d$	Die Zahl der beobachteten Komponenten mit der Angabe des Feldes	Mögliche Gruppe der Linien $2s - m d$	Die Zahl der beobachteten Komponenten mit der Angabe des Feldes
$m = 3$ $2p - 3 d$	nicht untersucht	$m = 3$ $2s - 3 d$	nicht untersucht
$m = 4$ $2p - 4 d$ $2p - 4 A$	2 [28 500 Volt/cm ⁻¹] ¹⁾	$m = 4$ $2s - 4 d$ $2s - 4 A$	2 (26 600 Volt/cm ⁻¹). Dasselbe Feld auch weiter ³⁾
$m = 5$ $2p - 5 d$ $2p - 5 A$ $2p - 5 A^{(1)}$	3 [17 900 und 27 500 Volt/cm ⁻¹] ²⁾ . Dieselben Felder auch bei $m = 6, 7, 8, 9$	$m = 5$ $2s - 5 d$ $2s - 5 A$ $2s - 5 A^{(1)}$	3
$m = 6$ $2p - 6 d$ $2p - 6 A$ $2p - 6 A^{(1)}$ $2p - 6 A^{(2)}$	4	$m = 6$ $2s - 6 d$ $2s - 6 A$ $2s - 6 A^{(1)}$ $2s - 6 A^{(2)}$	4
$m = 7$ $2p - 7 d$ $2p - 7 A$ $2p - 7 A^{(1)}$ $2p - 7 A^{(2)}$ $2p - 7 A^{(3)}$	5	$m = 7$ $2s - 7 d$ $2s - 7 A$ $2s - 7 A^{(1)}$ $2s - 7 A^{(2)}$ $2s - 7 A^{(3)}$	5
$m = 8$ $2p - 8 d$ $2p - 8 A$ $2p - 8 A^{(4)}$	6 [17 900 Volt/cm ⁻¹ , bei 27 500 Volt/cm ⁻¹ sind 10 Komponenten beobachtet] ⁴⁾	$m = 8$ $2s - 8 d$ $2s - 8 A$ $2s - 8 A^{(4)}$	6
$m = 9$ $2p - 9 d$ $2p - 9 A$ $2p - 9 A^{(5)}$	7		

¹⁾ J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. 70.

²⁾ G. Liebert, Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums, Diss. Greifswald 1919, S. 25. Auch weitere Zahlen derselben Kolonne sind aus dieser Arbeit genommen.

³⁾ J. Stark, Ann. d. Phys. **56**, 580, 1918.

⁴⁾ Diese einzige Ausnahme kann vielleicht durch die Auflösung der einzelnen Kombinationslinien, welche bei größerem m immer größer wird, erklärt werden (s. weiter).

aussehen, als ob sie auch noch nicht einfach wären. Ein bedeutender Fortschritt in dieser Frage ist durch die Arbeiten von Takamine und Kokubu¹⁾ erzielt worden. Sie arbeiteten mit einer großen Dispersion, und an ihren Zeichnungen des beobachteten Bildes kann man folgendes feststellen²⁾:

1. Die Linien, welche nach unserer Deutung $2P - 4A$, $2P - 5A$, $2P - 5A^{(1)}$ sein sollen und die entsprechenden Linien des Dublett-systems wachsen bei allmählicher Vergrößerung des Feldes in der Kathodenschicht nicht kontinuierlich aus den entsprechenden Linien der diffusen Serie heraus, sondern erscheinen von Anfang an in einiger Entfernung davon³⁾. Sie müssen also wirklich einer neuen Kombination der Quantenzahlen entsprechen.

2. Diese neuen Linien sind wiederum im Felde in einzelne Komponenten aufgelöst. Die Entfernung zwischen diesen Komponenten ist kleiner als die Entfernung zwischen den Gruppen, welche die Zerlegung der einzelnen Linien darstellen, voneinander. Die Komponenten der einen Gruppe schneiden sich mit den Komponenten der anderen nicht. Die \parallel und \perp polarisierten Komponenten sind etwas verschieden stark abgelenkt.

Die Erscheinung 1 führt zu einer praktischen Anwendung, welche wir hier beschreiben wollen. Später gehen wir dann zur Erscheinung 2 über.

Wenn es uns gelingen würde, die Kombinationslinien, welche nahe zu den Linien der diffusen Serie liegen und bei gewöhnlichen Bedingungen verboten sind, auszumessen, hätten wir eine Methode, die Terme höherer Ordnung aus der Beobachtung im Sichtbaren und nahen Ultravioletten zu ermitteln. Denn z. B. in der Gleichung $\nu = 2P - mA$, welche eine solche Kombinationsserie repräsentiert, ist ν die beobachtete Frequenz, $2P$ — die Grenze der beiden Nebenserien — also auch bekannt, und mA kann dann leicht ausgerechnet werden. Diese Methode hätte einen großen Vorzug vor der gewöhnlichen, welche in der Beobachtung der Bergmann- und Über-Bergmannserien im Ultraroten beim Leuchten ohne Feld besteht. Denn alle oben angegebenen Kombinationsserien konzentrieren sich in einem Spektralbezirke, in welchem man eine große Auflösung erreichen kann. Besonders vorteilhaft wird die Anwendung dieser Methode bei Helium sein, da die ultraroten Serien der beiden Systeme sehr nahe zusammenfallen und schon die Trennung der ersten Linien der Bergmannserie bei dem jetzigen Stand der ultraroten Spektroskopie

¹⁾ Takamine und Kokubu, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. (2) 9, Nr. 18.

²⁾ Die Untersuchung ist nach der Kathodenschichtmethode ausgeführt.

³⁾ Dieser Umstand ist auch von den Verfassern betont worden.

eine gewisse Willkür erfordert. Die Frage, ob die Frequenz der Kombinationslinien schon beim schwächsten Felde verzerrt ist, kann experimentell entschieden werden; und wenn die Verzerrung vorhanden ist, wird es vielleicht möglich sein, die Lage der Linien durch eine Extrapolation zu ermitteln.

Ohne diesmal die letzte Frage entscheiden zu können, will ich meine Messungen an den Serien $2P - m\Delta$ und $2p - m\Delta$ in Helium mitteilen. Die Messungen sind an den Negativen von Prof. F. Paschen ausgeführt, welche er mir für diesen Zweck in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte. Es waren dieselben Aufnahmen, an welchen er seine Messungen der Feinstruktur von He_+ ausgeführt hat¹⁾.

Die Größe des Feldes, bei welchem die Kombinationslinie erscheint, und durch welche auch die Verzerrung bestimmt ist, wird nach grober Schätzung durch die Größe des azimuthalen Quantensprunges festgelegt. In unserem Falle ist diese Änderung der azimuthalen Quantenzahl gleich 2. Leider gibt es nur eine einzige genaue Messung an der Heliumlinie mit einer solchen Änderung der azimuthalen Quantenzahl, nämlich die Messung von F. Paschen²⁾ an der Linie $2s - 3d$. Die Beobachtung gibt für λ die Größe $3809,22 \text{ \AA.-E.}$ und die Rechnung $\lambda = 3809,24 \text{ \AA.-E.}$ Die Platten, an welchen meine Messungen ausgeführt sind, enthielten noch keine Spuren von dieser Linie; das Feld war also noch schwächer, als bei der Messung von F. Paschen, und wir können erwarten, daß die Abweichungen der gemessenen Wellenlängen von der nicht gestörten wenige Hundertstel Ångström-Einheiten jedenfalls nicht übersteigen werden.

Wie in der Abhandlung von F. Paschen beschrieben ist, diente bei den Aufnahmen als Lichtquelle das leuchtende Helium in der Mitte der Hohlkathode, wobei das Licht von Teilen, welche nahe zur Kathodenwand liegen, abgeschirmt war. Im Falle, daß die Röhre mit Gleichstrom gespeist wurde, wird die Kathodenwand im Innern von einer dunklen Schicht umgeben, in welcher beinahe das ganze Spannungsgefälle stattfindet. Das Licht kam also im wesentlichen von der Mitte, wo das Leuchten der positiven Säule in der Geisslerischen Röhre entspricht, und nach den Messungen von H. Schüler durch ein sehr kleines Potentialgefälle charakterisiert ist³⁾. Die Aufnahmen mit Gleichstrom enthielten keine Kombinationslinien des Heliums. Wurde die Röhre mit einer kondensierten Entladung eines Induktors durch eine in Serie mit der Röhre eingeschaltete Funken-

¹⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1915.

²⁾ F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, S. 30.

³⁾ H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921.

strecke betrieben, so ist das Leuchten räumlich nicht mehr gut definiert und flackert in der Mitte der Kathode und auch außerhalb desselben ziemlich unregelmäßig. Die räumliche Verteilung der Spannung ist in diesem Falle nicht mehr konstant, und in derselben Richtung kommt das Licht, welches von den verschieden stark elektrisch beeinflussten Atomen stammt. Auch mußte der Astigmatismus des großen Konkavgitters, welches als Spektrograph benutzt wurde, die letzten Spuren der Ordnung in der Verteilung der Inhomogenitäten des Feldes auf der Abbildung des leuchtenden Bezirks auf dem Spalte verwischen¹⁾. Trotzdem waren die beobachteten Kombinationslinien sehr scharf und gut definiert, manchmal besser als die ersten Geister der Linien der diffusen Serien, bei welchen letzteren sie nahe liegen. Bei diesen Aufnahmen waren außer den gewöhnlich sichtbaren zwei Haupt- und vier Nebenserien der beiden Seriensysteme nur die Linien, welche zu den Kombinationsserien $2P - m\Delta$, $2p - m\Delta$ und entsprechenden Serien des Dublettsystems gehören, und keine anderen vorhanden. Diese beiden Umstände zeigen, daß das Feld sehr schwach war und höchstens die Intensität hatte, bei welcher die genannten Kombinationslinien eben erscheinen. Die Frequenzen der beobachteten Linien sind also auch nicht wesentlich beeinflusst.

Die weiter angegebenen Resultate der Messungen haben einen ziemlich zufälligen und nicht systematischen Charakter, da, wie gesagt, die Aufnahmen für einen ganz anderen Zweck gemacht wurden.

Die Zugehörigkeit der Linien zu einer Serie ist nach ihrem Aussehen an verschiedenen Platten und durch ihren Abstand von den berechneten Grenzen ($\alpha = 0$ bei demselben m) geprüft. Dieser Abstand muß sich beim Übergang zu den höheren Seriengliedern gleichmäßig verkleinern. Die Werte λ sind in internationalen Ångström-Einheiten angegeben. Bei jeder Zahl steht mit den Vorzeichen \pm die maximale Abweichung einer Messungsserie vom Mittel.

System der einfachen Linien.

$2P - 4\Delta$ (Mittel aus vier Messungsserien an vier Platten. Drei Platten sind in der zweiten Ordnung, eine in der ersten aufgenommen).

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4920,580 \pm 0,004 \text{ Å.-E.},$$

$$\nu = 20317,14 \pm 0,02,$$

$$4\Delta = 6858,71 \pm 0,02,$$

$$4\Delta\text{-Grenze} = 1,07 \pm 0,02.$$

¹⁾ Das muß zur Folge haben, daß zu jeder bestimmten Höhe der Spektrallinie das Licht kommt, welches bei allen möglichen Feldern ausgestrahlt wurde. Die Linie muß also verbreitert und verwaschen werden.

Aus seinen Messungen im Ultrarot gibt F. Paschen den Wert $4A = 6857,76^1)$. Die daraus berechnete Wellenlänge der Kombinationslinie muß $4920,347 \text{ \AA.-E.}$ betragen. Die Abweichung von der von mir beobachteten Wellenlänge $4920,580 \text{ \AA.-E.}$ kann durch die Verzerrung der Linie im Felde bei meiner Messung nicht erklärt werden, da die mögliche Verzerrung nach der Angabe von Takamine und Kokubu zu einer Verkleinerung der Wellenlänge führen soll, also die Abweichung das entgegengesetzte Vorzeichen haben müßte.

$2P - 5A$ (Mittel aus drei Messungsserien an zwei Platten in der ersten Ordnung).

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4387,397 \pm 0,004 \text{ \AA.-E.},$$

$$\nu = 22786,16 \pm 0,03,$$

$$5A = 4389,69 \pm 0,03,$$

$$5A\text{-Grenze} = 0,80 \pm 0,03.$$

Nach Paschen $5A = 4390,69$ und daraus berechnet

$$\lambda = 4387,589 \text{ \AA.-E.}$$

$2P - 6A$ (Mittel aus drei Messungsserien an einer Platte. Aufgenommen in der ersten Ordnung).

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4143,533 \pm 0,003 \text{ \AA.-E.},$$

$$\nu = 24127,20 \pm 0,02,$$

$$6A = 3048,65 \pm 0,02,$$

$$6A\text{-Grenze} = 0,81 \pm 0,02.$$

Die Bedingungen bei der Messung dieser Linie waren sehr ungünstig. Es stand nur eine Aufnahme in der ersten Ordnung zur Verfügung. Die diffuse Linie $2P - 6D$ war sehr stark überexponiert und man konnte die Linie $2P - 6A$ nur als ein, wenn auch gut sichtbares, Maximum im Schatten der diffusen Linie sehen. Dadurch mußte die scheinbare Verschiebung des Maximums der Kombinationslinie zum Roten hin verursacht werden und eine Unregelmäßigkeit in dem Abstände $6A$ von der Grenze sich erklären. Um diese Messung in Übereinstimmung mit den anderen zu bringen, wollen wir annehmen, daß die richtige Größe von $6A$ etwa $0,16$ kleiner sein soll, also das λ um $0,027 \text{ \AA.-E.}$ kleiner ist. Das macht nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ der Linienbreite aus. Also die Erklärung der Abweichung ist plausibel.

¹⁾ Wie aus der Abhandlung von F. Paschen zu sehen ist, fällt die Linie $3D - 4A$ so nahe mit $3d - 4A$ zusammen, daß man nur eine Linie mit unregelmäßiger Intensitätsverteilung beobachtet. Um aus der Beobachtung die Lage der beiden Maxima der Linien zu bestimmen, bedurfte Paschen einer geometrischen Konstruktion, welche nicht ganz streng sein konnte.

$2P = 7A$ (Mittel aus drei Messungsreihen an einer Platte in der zweiten Ordnung).

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4009,092 \pm 0,002 \text{ \AA.-E.},$$

$$\nu = 24936,26 \pm 0,01,$$

$$7A = 2239,59 \pm 0,01,$$

$$7A\text{-Grenze} = 0,36 \pm 0,01.$$

Diese Linie war sehr scharf und von der diffusen gut abgetrennt; das äußerte sich auch in einer guten Übereinstimmung der verschiedenen Messungen miteinander. Leider konnte nur eine Aufnahme ausgemessen werden, darum halte ich diese Messung für etwas weniger sicher, als bei den zwei ersten Linien.

Dublettsystem.

$$2p_2 - 4A_2,$$

$$2p_1 - 4A_1.$$

(Mittel aus fünf Messungsreihen an drei Platten in der ersten Ordnung.)

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4470,241 \pm 0,01 \text{ \AA.-E.}, \quad \lambda_{\text{Luft}} = 4469,986 \pm 0,012 \text{ \AA.-E.},$$

$$\nu = 22363,88 \pm 0,05, \quad \nu = 22365,16 \pm 0,06,$$

$$4A_2 = 6858,97 \pm 0,05, \quad 4A_1 = 6858,71 \pm 0,06,$$

$$4A_2\text{-Grenze} = 1,33 \pm 0,05. \quad 4A_1\text{-Grenze} = 1,07 \pm 0,06.$$

Gemessen wurde die Lage der Mitte der Linien. Aus den maximalen Abweichungen sieht man, daß die Einstellung dabei ziemlich sicher war, wenn auch weit nicht mehr so sicher, wie bei dem Einzelliniensystem. Man konnte aber an einigen Stellen der Linien, besonders bei der Linie $2p_2 - 4A_2$, gut merken, daß die verschwommenen Maxima der Intensität etwas näher zueinander liegen, als die Mittelpunkte. Daraus folgt, daß die wirkliche $4A_2$ -Grenze etwas kleiner und die $4A_1$ -Grenze etwas größer sein muß. Leider waren die Maxima selbst so schlecht definiert, daß eine sichere Einstellung des Mikroskops des Komparators darauf nicht möglich war. Es ist wahrscheinlich, daß bei der verhältnismäßig kleinen Dispersion in der ersten Ordnung der erhaltene Unterschied zwischen $4A_2$ und $4A_1$ nicht reell ist. Nehmen wir also für den wirklichen Wert $4A$ das

Mittel $\frac{4A_2 + 4A_1}{2}$ ¹⁾, so erhalten wir

$$4A = 6858,84; \quad 4A\text{-Grenze} = 1,20$$

und $2p_2 - 4A, \quad 2p_1 - 4A,$

$$\nu = 22364,00, \quad \nu = 22365,02,$$

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4470,217 \text{ \AA.-E.} \quad \lambda_{\text{Luft}} = 4470,013 \text{ \AA.-E.}$$

¹⁾ Hier ist die Annahme zugrunde gelegt, daß die Intensitätsmaxima symmetrisch gegen die Mittelpunkte der Linien zueinander gerückt sind. Das ist vielleicht nicht streng richtig.

Die Abweichung vom früheren Werte für die Linie $2p_2 - 4A$ ist $0,024 \text{ \AA.-E.}$ und für die Linie $2p_1 - 4A$ $0,027 \text{ \AA.-E.}$, was ungefähr je $\frac{1}{5}$ der Linienbreite ausmacht.

$$2p_2 - 5A_2,$$

$$2p_1 - 5A_1.$$

(Mittel aus drei Messungsreihen an einer Aufnahme in der vierten Ordnung.)

$$\lambda_{\text{Luft}} = 4025,677 + 0,005 \text{ \AA.-E.}, \quad \lambda_{\text{Luft}} = 4025,587 \pm 0,003 \text{ \AA.-E.},$$

$$\nu = 24833,53 \pm 0,03, \quad \nu = 24834,09 \pm 0,02,$$

$$5A_2 = 4389,32 \pm 0,03, \quad 5A_1 = 4389,78 \pm 0,02,$$

$$5A_2\text{-Grenze} = 0,43. \quad 5A_1\text{-Grenze} = 0,89.$$

Die Linien sind gut definiert, liegen aber sehr nahe zueinander, und man konnte sie nur an einigen Stellen getrennt sehen; an diesen Stellen sind auch die Messungen ausgeführt worden. Man konnte keine Intensitätsmaxima unterscheiden. Das Mikroskop wurde auf die Mitte eingestellt. Wenn wir, wie früher, versuchen, die Beobachtung mit nur einem Werte $5A = \frac{5A_2 + 5A_1}{2}$, welcher den nicht sichtbaren Maxima entsprechen soll, zu erklären, müssen wir diese Maxima an den äußersten Rändern der Linien vermuten. Das wäre aber unwahrscheinlich. Erstens bleibt dann für den Abfall der Intensität zu Null kein Platz mehr; zweitens, nach der Analogie mit dem ersten Dublett, müssen wir erwarten, daß die Maxima nach den inneren Rändern, also in entgegengesetzter Richtung, verschoben sind. Der große Unterschied zwischen den gefundenen Werten von $5A_1$ und $5A_2$ bedarf aber einer eingehenden Untersuchung, welche auch im Gange ist.

Gehen wir jetzt zur zweiten Erscheinung über, welche, wie gesagt, darin besteht, daß bei der Vergrößerung des Feldes die diffusen und die Kombinationslinien in einige Komponenten zerfallen. Diese neuen Komponenten kann man nicht mehr als Kombinationslinien auffassen, welche als Resultat der neuen Kombinationen aus zwei Quantenzahlen — azimuthalen und radialen — zustande kommen, da alle diese Kombinationen schon ausgenutzt sind. Dem Experiment bleibt also zwischen folgenden beiden Möglichkeiten zu entscheiden:

1. Ohne Feld fallen diese Komponenten zusammen. Es gibt also schon im unbeeinflussten Helium für das Elektron verschiedene Bewegungsmöglichkeiten mit gleicher Energie; diese Bewegungen werden aber im Felde verschieden stark beeinflusst.

2. Die neuen Linien erscheinen nur im Felde. Es kommt also im Felde eine dritte Quantelung zur Geltung. Dabei braucht die

Frequenz der Komponente im schwächsten Felde, bei welchem sie eben erscheint, nicht genau dieselbe, wie die der Grundlinie zu sein.

Meine weiter beschriebenen Experimente sprechen mehr zugunsten der zweiten Möglichkeit. Die Auflösung war aber nicht stark genug, um dies einwandfrei behaupten zu können.

Ich habe mit einem Stufengitter aus 32 Platten das Leuchten des Heliums in der Hohlkathode der Paschenschen Röhre photographiert. Die Röhre ist in Fig. 1 abgebildet.

Als Kathode *K* diente ein kleiner Aluminiumkasten (22 mm lang, mit rechteckigem Querschnitt 8×10 mm), welcher von beiden Seiten in der Sehrichtung offen war. Als Anode diente ein konzentrischer Zylinder *A* aus dünnem Aluminiumblech. Betrieben wurde die Röhre mit einer Hochspannungsbatterie. Die meisten Aufnahmen sind bei 45 mA und 400 bis 450 Volt Spannung zwischen Kathode und Anode gemacht. Das ganze Leuchten des Heliums konzentrierte sich in der Hohlkathode. Nur bei größeren Gasdichten konnte man auch ein

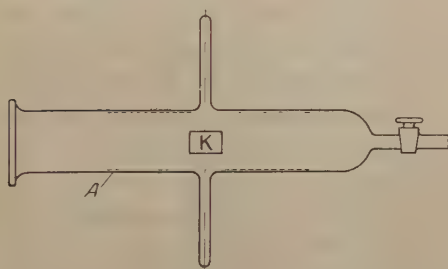


Fig. 1.

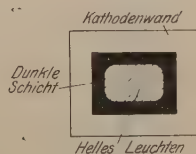


Fig. 2.

schwaches Leuchten zwischen der Kathode und Anode und vor der Kathode sehen. Fig. 2 zeigt den Querschnitt der Kathode. Schraffiert ist das helle Leuchten, wo praktisch kein Feld ist. Die ganze Spannung ist konzentriert in der dünnen dunklen Schicht, welche dieses Leuchten von der Kathodenwand abtrennt. Bei meinen Versuchen war die Dicke dieser Schicht ungefähr 1,5 mm. Bei Aufnahmen mit Stufengitter bekommt man also den Effekt des elektrischen Feldes nur an den Enden der Linien. Die Mitte der Linie entspricht dem nicht beeinflussten Leuchten und ist nicht verzerrt. In der Stufengittereinrichtung war ein Prisma mit der entgegengerichteten Dispersion so eingeschaltet, daß man gleichzeitig einige Linien photographieren konnte.

Alle meine Aufnahmen beziehen sich auf die Linie 4922 ($2P - 4D$), wo die Erscheinung am einfachsten zu erwarten war. Dabei wurden auch die Linien des Einzelliniensystems 5047 ($2P - 4S$) und 5015

(2S — 3P) mitphotographiert. Die Linie 5047 war zu schwach, um bestimmte Aussagen zu ermöglichen. Die Linie der Hauptserie 5015 war sehr stark und meistens überexponiert. Im Felde wurde sie immer schwächer und etwas nach Violett verschoben. Die Abschwächung der Intensität äußerte sich darin, daß die Linie im Felde immer dünner wurde und ungefähr wie auf Fig. 3 aussah. Diese Linie blieb auch bei Takamine und Kokubu, die ein sehr starkes Feld anwandten, unzerlegt.

Die Linie 4922 sah folgendermaßen aus (Fig. 4): Im schwachen Felde zeigte sich an der roten Seite der Linie eine ebensolche Abschnürung, wie an der Linie 5015. An der violetten Seite hatte sie aber einen Buckel¹⁾. Bei Vergrößerung des Feldes wird die Linie nach der roten Seite hin abgelenkt. An einigen Aufnahmen konnte man auch sehen, daß sie in zwei Komponenten gespalten wird. Den Unterschied zwischen den \perp und \parallel polarisierten Bildern konnte ich nicht

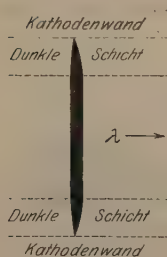


Fig. 3.

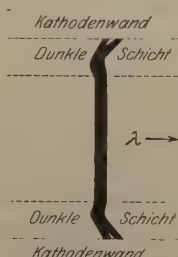


Fig. 4.

wahrnehmen. Ob die Linie sich wirklich nur in zwei Komponenten spaltet, kann ich nicht sicher sagen, da das Feld zu schwach und die Kathodenschicht in der Hohlkathode anomal dünn ist, so daß das Bild nicht deutlich aufgelöst war. Takamine, Joshida und Kokubu²⁾ haben außer abgelenkten Komponenten auch eine ungefähr ebenso starke nicht abge-

lenkte Linie beobachtet. Meine Aufnahmen enthielten diese Komponente nicht. Nur bei großer Gasdichte sah man eine solche, aber sehr schwach und auch außerhalb der Kathode. Es war aber ganz klar, daß dieses Leuchten mit der Dunkelschicht nichts zu tun hat. In der zitierten Arbeit ist die gleichgerichtete Entladung eines Induktors benutzt. Zur Erklärung der unabgelenkten Komponente ist vielleicht die Vermutung erlaubt, daß die Gleichrichtung dabei nicht vollkommen war. Bei Umkehrung der Stromrichtung mußte dann die Kathode zur Anode werden, und da das positive Leuchten sehr viel stärker ist, als das Leuchten der Dunkelschicht, so wird nur eine kleine Unvollkommenheit in der Gleichrichtung das Auftreten der Linie verursachen.

¹⁾ Diese Erscheinung ist sehr schwach, aber auf vielen Aufnahmen ganz deutlich sichtbar, und zwar auch visuell.

²⁾ Zitiert nach W. M. Hicks, Treatise on the analysis of spectra.

Die Spannung war bei meinen Versuchen so klein, daß Kombinationslinien noch nicht sichtbar waren.

Ich habe oben zwei Möglichkeiten angedeutet, um den Ursprung der Zerlegung der Linien zu erklären. Wir haben also das Auftreten des Buckels von diesen beiden Standpunkten zu interpretieren:

1. Ohne Feld fallen die Komponenten zusammen. Im Felde wird mindestens die eine Komponente zuerst nach Violett und bei weiterer Verstärkung des Feldes nach Rot hin abgelenkt.

2. Im Felde erscheint eine neue Linie, welche durch die dritte Quantelung im Felde möglich geworden ist. Sie liegt auf der violetten Seite der Grundlinie und so nahe an ihr, daß die Auflösung nicht ausreichte, um sie zu trennen. Bei Vergrößerung des Feldes wird sie ebenso wie die Grundlinie nach Rot hin verschoben. Unsere Erfahrung stützt die erste Erklärung nicht, und es wäre vielleicht richtig, die zweite als die plausible vorläufig anzunehmen.

Diese Arbeit ist im Laboratorium von Prof. Paschen in Tübingen ausgeführt worden. Für das freundliche Interesse, den wertvollen Rat, die Überlassung der nötigen Mittel und sein sonstiges liebenswürdiges Entgegenkommen, welche die Ausführung dieser Arbeit ermöglichten, spreche ich auch hier Herrn Prof. Dr. F. Paschen meinen aufrichtigsten Dank aus.

Tübingen, den 20. Januar 1923.

Röntgenographische Bestimmung der Struktur gewalzter Metallfolien.

II. Mitteilung.

Von **H. Mark** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1923.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ war festgestellt worden, daß in gewalzten Folien aus Cu, Ag, Au, Al und Pt die Kristallite durch die Bearbeitung in eine bestimmte Ordnung eingenenkt werden, welche dadurch charakterisiert ist, daß eine zusammenhängende Gruppe von Gitterlagen existiert, in welcher parallel zur Walzrichtung die Richtung [112], parallel zur Querrichtung [111] und parallel zur Foliennormalen [110] liegt. Die Gruppe wird durch eine Streuung um diese ausgezeichnete Lage gebildet, welche im folgenden etwas näher präzisiert werden soll, da sie erstens mit dem Material variiert und zweitens in einem bestimmten Material von der Art des Walzprozesses abhängt. Bei Ag, Au und Pt ist die Streuung beinahe symmetrisch um die oben beschriebene rationale Gitterorientierung verteilt; eine genauere Vermessung ergibt, daß die den Intensitätsmaximis der Diagramme entsprechende Gitterlage von der rationalen um etwa 3° abweicht. Bei Al und besonders bei Cu ist aber diese Abweichung größer und beträgt etwa 8°. Eine genauere Beschreibung der Gitterlage lautet dann etwa folgendermaßen:

In den gewalzten Folien flächenzentrierter kubischer Metalle gibt es eine zusammenhängende Gruppe von Gitterlagen, welche um eine Mittellage streut, die einer rationalen Gitterorientierung ([112] parallel Walzrichtung, $\langle 110 \rangle$ parallel Walzebene) benachbart ist. Die Abweichung beträgt bei Ag, Au und Pt etwa 3°, bei Al und Cu bis zu 8°. Die Walzrichtung fällt in den spitzen (20°) Winkelraum zwischen [112] und [111] und liegt näher an [112]. Ob auch eine Abweichung der Mittellage in der Richtung vorliegt, daß in ihr die $\langle 110 \rangle$ -Ebene nicht genau parallel der Walzebene steht, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden²⁾.

¹⁾ ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923.

²⁾ Weitergehende Angaben über die Streuung können erst nach erfolgter Photometrierung gemacht werden. Zur leichteren Durchführung derselben fängt man die Diagramme am besten auf einem zum einfallenden Strahl coaxialen Filmzylinder auf, nach dessen Entfaltung die Debye-Scherrerkreise als gerade Linien erscheinen.

Außer dieser Gitterlagengruppe findet sich bei Ag und Cu andeutungsweise noch eine zweite Gruppe von Gitterlagen, die in Pt- und Au-Folien so intensiv auftritt, daß ihre quantitative Bestimmung möglich war.

Das Vorgehen bei dieser Bestimmung gestaltet sich am einfachsten folgendermaßen:

Man trägt sich auf der Lagenkugel die bereits gefundene Gruppe von Kristallitlagen dadurch ein, daß man die Lage aller Oktaeder- und Würfebenen, welche zufolge der Gitterlage I in der Folie vorkommen müssen, durch die Durchstoßpunkte ihrer Lote kennzeichnet.

Aus dieser Figur konstruiert man dann die Serie theoretischer Diagramme für $\beta = 0, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85$ und 90° ($\beta =$ Winkel zwischen Strahl und Querrichtung) und verschafft sich durch zehn Röntgenaufnahmen die entsprechenden experimentellen Daten zum Vergleich. Wenn man jetzt von den gefundenen Röntgenbildern die dazugehörigen theoretischen subtrahiert, erhält man diejenigen Interferenzen, die nicht von der Gitterlagengruppe I herrühren können. Aus ihnen kann man die zweite Gruppe von Kristallitlagen bestimmen. Aus der ersten Gitterlagengruppe folgt z. B., daß keine Würfelfläche parallel der Walzrichtung liegt, so daß am Äquator des Würfelkreises Interferenzpunkte nicht auftreten können; da in den experimentell erhaltenen Bildern auch am Äquator des Würfelkreises eine Reflexion auftritt, wird man aus dieser auf eine zweite Gitterlage zu schließen haben und zunächst diejenigen Richtungen derselben aufsuchen, die sich in ausgezeichneter Lage zu den Koordinatenachsen befinden.

In ausgezeichneter Lage finden sich die Würfelflächen, welche den Interferenzpunkten am Äquator des Würfelkreises in den Bildern $\beta = 25^\circ$ und 65° entsprechen; wir werden daher diese zunächst diskutieren.

Aus dem Diagramm, Fig. 1, ($\beta = 65^\circ$) folgt, daß parallel der Querrichtung eine [100]-Richtung liegt. Denn der Interferenzpunkt am Äquator des Würfelkreises beweist, daß eine [100]-Ebene unter ihrem Reflexionswinkel (24° für $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) gegen den Strahl geneigt ist. Daraus folgt, daß eine [100]-Richtung mit dem Strahl 66° einschließt. Da $\beta = 65^\circ$ ist, fällt diese [100]-Richtung mit der Querrichtung zusammen¹⁾.

¹⁾ Vgl. hierzu die analoge Diskussion für [111] bei der Gitterlage I (erste Mitteilung ZS. f. Phys. **14**, 336, Fig. 8 des Textes).

Aus dem Diagramm, Fig. 2 ($\beta = 25^\circ$) folgt in derselben Weise, daß auch parallel zur Foliennormalen $[100]$ eingestellt ist. Wenn diese beiden Richtungen zu derselben Gitterlage gehören, so muß auch parallel zur Walzrichtung $[100]$, also senkrecht zur Walzrichtung

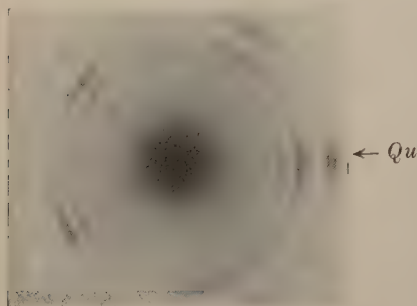


Fig. 1.

Aus der Anwesenheit des Punktes Qu folgt, daß eine Würfelkante unter ihrem Reflexionswinkel (24°) gegen den Strahl geneigt ist; es schließt also eine Würfelkante mit dem Strahl 66° ein. Da der Winkel zwischen Strahl und Querrichtung bei dieser Aufnahme 65° betrug, fällt die letztere mit einer Würfelkante zusammen.

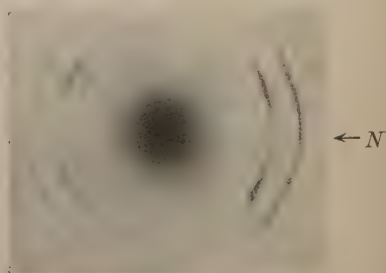


Fig. 2.

Bei dieser Aufnahme schloß die Foliennormale mit dem Strahl 65° ein; der Punkt N zeigt daher wieder an, daß parallel der Foliennormalen eine Würfelkante liegt.

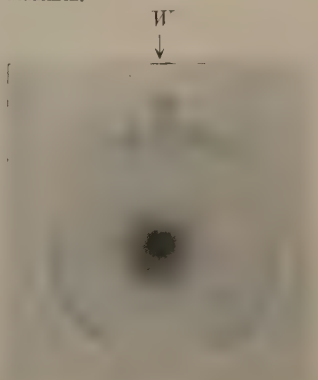


Fig. 3.

Die Walzrichtung schloß mit dem Strahl 65° ein; der Punkt P läßt schließen, daß parallel der Walzrichtung eine Würfelkante liegt.

eine Würfelkante liegen. Um diese Folgerung zu prüfen, wurde die Walzrichtung unter 66° zum Strahl eingestellt, so daß die querliegende Würfelkante unter dem Reflexionswinkel stand. Das in Fig. 3 wiedergegebene Diagramm zeigt am Würfelkreis in der vertikalen Mittellinie den von dieser Würfelkante herrührenden Interferenzpunkt;

damit ist bewiesen, daß auch parallel zur Walzrichtung $[100]$ liegt. Hierdurch ist eine ausgezeichnete Gitterlage festgestellt, so zwar, daß die drei Würfelkanten mit den gewählten Koordinatenachsen (Walzrichtung, Querrichtung, Foliennormalen) zusammenfallen.

Um nun wieder festzustellen, mit welcher Streuung sich die Kristalliten um diese ausgezeichnete Lage gruppieren, berücksichtigt man, daß der linke am Äquator des Würfelkreises gelegene Punkt in den Diagrammen $\beta = 55^\circ, 65^\circ, 75^\circ, 85^\circ$ auftritt, während die rechts liegenden die Bilder $\beta = 5^\circ, 15^\circ, 25^\circ, 35^\circ$ zeigen. Daraus folgt, daß die beiden $[100]$ -Richtungen, deren Hauptlage parallel der Querrichtung und parallel der Foliennormalen liegt, auch in allen Lagen vorkommen, die bis $+40^\circ$ von der ausgezeichneten Richtung abweichen.

Die Streuung der $[100]$ -Richtung um die Walzrichtung kann man aus dem Diagramm 3 direkt entnehmen als Länge des Interferenzstreifens (in Winkelgraden) am Äquator des Würfelkreises. Sie beträgt etwa 8° ; um denselben Betrag weichen auch die in der Querrichtung und Foliennormalen liegenden Richtungen von der senkrechten Lage zur Walzrichtung ab, wie man aus den Bogenlängen der Interferenzstreifen in allen Diagrammen sehen kann. Zur Überprüfung dieser Struktur wurde wieder so vorgegangen, daß zunächst alle aus den Gitterlagen I und II notwendig folgenden Lagen der $[111]$ - und $[100]$ -Ebenen auf der Lagenkugel eingezeichnet wurden. Dann wurden die theoretischen Diagramme daraus konstruiert und mit den entsprechenden experimentell erhaltenen Bildern verglichen. Es zeigte sich, daß auf den Aufnahmen alle notwendigen Punkte auftraten, daß aber außerdem noch einige sehr schwache Interferenzen beobachtet werden konnten, die auf das Vorhandensein noch einer weiteren, sehr wenig vertretenden Gitterlage hindeuten.

In der ersten Mitteilung wurde versucht, den geometrischen Feststellungen eine physikalische Interpretation zu geben, und dabei als Voraussetzung eingeführt, daß sich die Kristallumorientierung bei der Bearbeitung durch eine Gleitung entlang der Gleitebene des betreffenden Materials in der Gleitrichtung und durch nachfolgendes Umbiegen der Gleitschichten in die Kraftrichtung vollzieht¹⁾. Diese Voraussetzung führte zu dem Schluß, daß sich die Gleitebene in die Walzebene und die Gleitrichtung in die Walzrichtung einstellt. Wir verdanken Herrn M. Polanyi den freundlichen Hinweis auf eine Arbeit von G. J. Taylor und F. Elam²⁾ und auf eine von ihm aus

1) H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922.

2) Proc. Roy. Soc. **102**, 643, 1923.

dieser Arbeit gefolgerte andere Auffassung derjenigen kristallographischen Ebenen und Richtungen, welche parallel der Walzebene bzw. der Walzrichtung gefunden wurden. In der zitierten Arbeit wurde an Aluminiumkristallen gezeigt, daß sich bei der Dehnung nicht dauernd ein und dieselbe Ebene als Gleitfläche betätigt, sondern daß bei kubischen Gittern das Abgleiten abwechselnd an verschiedenen gleichwertigen Ebenen sich vollzieht. Hat nämlich die Gitterumorientierung entlang der einen Fläche (etwa einer $[111]$ -Fläche) eine Zeitlang angedauert, so gelangt eine andere Fläche derselben Art in eine günstigere Lage in bezug auf die Hauptspannungsrichtung, und die Gleitung findet nunmehr an dieser Fläche statt. Dieses Konkurrieren mehrerer gleichwertiger Ebenen hat zur Folge, daß sich im Endzustand nicht die Gleitebenen und Gleitrichtungen selbst, sondern die hierzu symmetrischen Ebenen und Richtungen parallel der Kraftrichtung einstellen. Von diesem Gesichtspunkte aus verschwindet auch der Widerspruch der hier mitgeteilten Ergebnisse mit den Feststellungen von O. Mügge, welcher bei Cu-Kristallen $\langle 111 \rangle$ als Gleitebene fand¹⁾, und mit den Befunden von Ettisch, Polanyi, Weissenberg an hartgezogenen Drähten²⁾.

Zusammenfassung.

In gewalzten Folien aus Ag, Al, Au, Cu und Pt konnten zwei nicht zusammenhängende Gruppen von Gitterlagen festgestellt werden.

Die erste ist dadurch charakterisiert, daß mit der oben beschriebenen Abweichung parallel der Walzrichtung mit einer Streuung von etwa $\pm 8^\circ$ eine $[112]$ -Richtung und parallel der Walzebene eine $\langle 110 \rangle$ -Ebene mit einer Streuung von $\pm 35^\circ$ liegt.

Bei der zweiten Kristallgruppe ist eine $[100]$ -Richtung mit einer Streuung von etwa 8° parallel der Walzrichtung und eine $\langle 100 \rangle$ -Ebene mit einer Streuung von etwa 40° parallel der Walzebene eingestellt.

Bei Au, Pt sind diese beiden Kristallitlagen etwa gleich stark vertreten, bei Ag, Cu und Al herrscht die erste Lage stark vor.

Herrn cand. chem. H. W. Gonell sind wir für seine Hilfe bei der Ausführung der Versuche zu bestem Dank verpflichtet.

Mitt. aus dem Kaiser Wilhelm-Institut f. Faserstoffchemie.

¹⁾ Bezüglich der ausführlichen Diskussion möchten wir auf die in einem folgenden Hefte erscheinende Arbeit von M. Polanyi hinweisen.

²⁾ ZS. f. Phys. 7, 181, 1921.

Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

I. Mitteilung.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Tafel. (Eingegangen am 8. Juni 1923.)

Die beigefügte Tafel zeigt Ausschnitte photographischer Aufnahmen von scharf ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündeln in Luft und Wasserstoff nach der Wilsonschen Nebelmethode. Die Aufnahmen wurden sämtlich stereoskopisch hergestellt, wegen der Platzersparnis ist jedoch nur Fig. 4 für die stereoskopische Betrachtung wiedergegeben. Bei allen Abbildungen ist die Richtung der Röntgenstrahlen von oben nach unten; die Kathodenstrahlen in dem (gasgefüllten) Röntgenrohr verliefen senkrecht zur Ebene der Abbildungen. Die Röntgenstrahlen hatten, bevor sie in das Expansionsgefäß eintraten, die 3 mm dicke Glaswand desselben zu durchsetzen, so daß der weichere Anteil des inhomogenen Strahlengemisches in dieser absorbiert wurde. Das Rohr wurde durch einen Induktorschlag im geeigneten Augenblick nach der Expansion erregt; der in den Primärkreis des Induktors geschaltete Einzelunterbrecher war mit dem Expansionsmechanismus regulierbar mechanisch gekoppelt.

Fig. 1 und 4 wurden in Luft mit einem harten Röntgenrohr (12 Wehnelt) aufgenommen, dessen kontinuierliches Spektrum nach der Seite kurzer Wellen bis etwa 80 000 Volt verfolgt werden konnte; bei Fig. 1 hatte das dreifach ausgeblendete Röntgenstrahlenbündel 2,5 mm, bei Fig. 4 nur 0,7 mm Durchmesser. Beide Figuren zeigen außer den an den Luftmolekeln ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen, welche aus dem Primärbündel heraustreten, noch eine innerhalb des Primärbündels liegende Nebelbildung. Diese besteht aus einzelnen kleinen Nebelballen, welche zuweilen eine etwas längliche Form zu haben scheinen. Daß es sich nicht um Kathodenstrahlen handelt, welche etwa durch gestreute Röntgenstrahlen an den oberen und unteren Begrenzungsflächen der Expansionskammer ausgelöst wurden, wurde auch durch Tiefenverstellung des Lichtkegels erwiesen; wenn dieser ganz oberhalb oder unterhalb des Röntgenstrahlenbündels lag, war von der Erscheinung nichts zu sehen. Ferner war bei Fig. 1 unmittelbar vor die letzte Blende ein kleines 45°-Prisma gestellt, um eine brechbare Brennfleckstrahlung auszuscheiden. Die Aufnahme unterscheidet sich in nichts von anderen, ohne Prisma hergestellten,

weder ist die Nebelbildung im Primärstrahl verschwunden, noch ist von einem gebrochenen Strahlenbündel etwas zu bemerken. Hieraus geht hervor, daß nur die Röntgenstrahlung die Erscheinung verursachen kann.

Es liegt nahe, in dieser Erscheinung eine Auslösung von Atomstrahlen gemäß der Einsteinschen photoelektrischen Gleichung zu vermuten. Trifft dies zu, so müssen in Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen H-Strahlen auftreten, deren Reichweite nach der Bohrschen Absorptionstheorie für Korpuskularstrahlen¹⁾, wie auch nach den Erfahrungen über den Durchgang von H-Kanalstrahlen durch die Materie²⁾ von der Größenordnung einiger Millimeter sein muß. Fig. 3 zeigt eine solche Aufnahme, welche in der Tat innerhalb des Primärbündels kurze, verhältnismäßig dichte Bahnen erkennen läßt³⁾; diese unterscheiden sich auch darin auffällig von Elektronenbahnen, daß sie an beiden Enden scharf abbrechen, ohne die bei Kathodenstrahlen am langsamen Ende stets eintretende Aufrollung.

Mit einem weicheren Röntgenrohr (Spitzenspannung schätzungsweise 40 000 Volt) wurden in Wasserstoff keine ausgeprägten Bahnen erhalten, sondern nur einige kleine, mehr oder weniger unsymmetrische Nebelbildungen, ähnlich den mit dem harten Rohr in Luft gefundenen. Dasselbe weiche Rohr ergab in Luft ein fast vollständiges Verschwinden des primären Röntgenstrahlenbündels, wie ein Vergleich der so aufgenommenen Fig. 2 mit der unter sonst gleichen Bedingungen mit dem harten Rohr erhaltenen Fig. 1 deutlich zeigt.

Hiermit ist natürlich der Charakter dieser Sekundärstrahlung als Atomstrahlung noch nicht streng erwiesen. Zur Entscheidung sollen im Gange befindliche Versuche nach anderen Methoden dienen.

Bemerkenswert ist, daß es in Wasserstoff nicht möglich war, sekundäre Kathodenstrahlen zu erhalten, welche mit Sicherheit an den Wasserstoffmolekeln und nicht an den Gefäßwänden ausgelöst waren (s. Fig. 3). Dies ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß weiche Röntgenstrahlen in Wasserstoff keine merkliche Ionisation erzeugen. Für härtere Strahlen ist eine Ionisation teils beobachtet, teils bestritten worden⁴⁾.

Charlottenburg, Mai 1923.

¹⁾ N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 581, 1915.

²⁾ H. Rausch von Traubenberg, Gött. Nachr. 1914; H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn, ZS. f. Phys. **9**, 356, 1922.

³⁾ Die großen weißen Flecke sind Schwammbildungen auf der unteren Gelatineschicht des Apparates.

⁴⁾ Vgl. G. Shearer, Phil. Mag. **30**, 644, 1915.

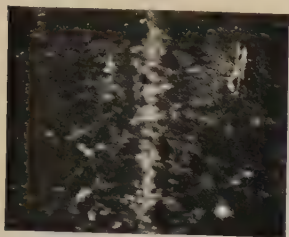


Fig. 1.
Vergr. 1,5.



Fig. 2.
Vergr. 1,5.



Fig. 3.
Vergr. 1,9.

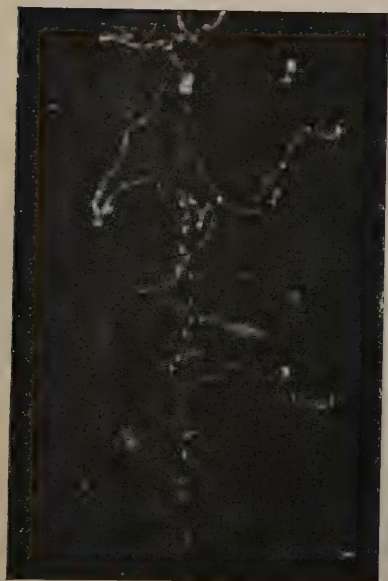


Fig. 4.
Vergr. 1,5.



Über eine neue Form der Rubensschen Reststrahlenmethode¹⁾.

Von **Marianus Czerny** in Berlin.

(Eingegangen am 6. Juni 1923.)

Die im Jahre 1896 von Rubens in einer Arbeit mit Nichols angegebene Reststrahlenmethode ist ein Filterverfahren, mit Hilfe dessen man aus dem Gesamtgebiet der ultraroten Strahlung einen mehr oder minder kleinen Wellenlängenbereich aussondern kann. Das Wesen der Methode besteht darin, daß man die Strahlung reflektieren läßt an mehreren ebenen, polierten Platten aus einer nicht metallischen Substanz, die im Ultraroten ein möglichst ausgeprägtes Resonanzgebiet mit metallischer Reflexion besitzt. Derjenige Wellenlängenbereich, für den die Substanz metallisch reflektiert, wird auch bei mehrfacher Reflexion nur wenig geschwächt, während die anderen Wellenlängenbereiche, wo die Substanz sich als durchsichtiger Körper verhält, bis auf ein beliebig kleines Maß reduziert werden bei einer hinreichenden Anzahl von Reflexionen.

Der wesentliche Vorzug der Methode besteht darin, daß man mit beliebig weit geöffneten Strahlenbündeln arbeiten kann und daher verhältnismäßig große Intensitäten erhält. Als eine Unbequemlichkeit ist es anzusprechen, daß man für jeden Wellenlängenbereich eine besondere Substanz benötigt und aus dieser drei bis fünf große Platten. Es ergibt sich daher ganz natürlich der Wunsch, die Methodik so zu verfeinern, daß man schon nach Reflexion an nur einer Platte reine Reststrahlen erhält. Die vorliegende Arbeit versucht eine dahin zielende Lösung durchzuführen auf Grund eines Gedankens von Herrn Geheimrat Rubens, wohl seines letzten Vorschlages in der langen Reihe der von ihm zur Isolierung ultraroter Wellen erdachten Methoden.

Bei jeder Reststrahlenanordnung ist das Wesentliche: Möglichst hohes Reflexionsvermögen für die dem Reststrahlengebiet angehörnden Strahlen, möglichst geringes für alle anderen Wellenlängen. Dieser Satz erfährt eine feinere Differenzierung durch die Tatsache, daß die Energie in der ursprünglichen Strahlung der gewöhnlich benutzten Strahlungsquellen sehr ungleich auf die verschiedenen Wellenlängen verteilt ist. Wellen kürzer als $0,5\mu$ tragen so geringe Energie-

¹⁾ Auszug aus einer Dissertation der Universität Berlin.

mengen, daß sie im allgemeinen ganz unberücksichtigt bleiben können. Weitaus die meiste Energie der gesamten Strahlung liegt im Gebiet 0,5 bis 12μ , wobei die obere Grenze ziemlich willkürlich gewählt ist. Ich will dieses Gebiet im folgenden einfach als „kurzwellige Strahlung“ bezeichnen. In dem anschließenden Gebiet von 12 bis 150μ , das für die Reststrahlenverfahren im wesentlichen in Betracht kommt, ist die Energie im Anfang noch ziemlich erheblich, nimmt aber rasch ab mit wachsender Wellenlänge (etwa mit λ^{-4}) und alle Wellen länger als 150μ tragen zusammen nur noch sehr wenig zum Energiestrom bei. Daraus folgt: Zur Erzielung reiner Reststrahlen hat man das Hauptgewicht zu legen auf ein sehr kleines Reflexionsvermögen der Anordnung für die kurzwellige Strahlung (eine Schwächung von der Größenordnung $\frac{1}{10\,000}$ ist erforderlich). Alle anderen Wellenlängen, die das Reststrahlengebiet nach der kurzwelligen und langwelligen Seite umgeben, erfordern kein so besonders niedriges Reflexionsvermögen, um im Verhältnis zu den Reststrahlen hinreichend klein gemacht zu werden. Infolge dieses Umstandes pflegt man auch die Reinheit einer Reststrahlung kurz nach ihrem Prozentgehalt an kurzwelliger Strahlung zu beurteilen. Und da die Wellen eines Reststrahlengebietes um so weniger Energie tragen, je weiter das Gebiet im Langwelligen liegt, so ergibt sich das rasche Anwachsen der Schwierigkeit, prozentisch reine Reststrahlen im besonders langwelligen Ultrarot zu erhalten.

Bei der bisher üblichen Form der Reststrahlenmethode läßt man die Strahlung unter 20 bis 40° Einfallswinkel mehrmals reflektieren an ebenen Platten aus geeigneten Substanzen wie Flußspat, Steinsalz, Sylvin. Die einzelne Reststrahlenplatte besitzt unter diesen Verhältnissen für die kurzwellige Strahlung ein Reflexionsvermögen von etwa 5 Proz., für längere Wellen, die aber noch nicht dem eigentlichen Reststrahlengebiet angehören, nimmt die Reflexion noch etwas weiter ab, steigt dann im Reststrahlengebiet steil an auf ein oder zwei nahe beieinander liegende Maxima von 70 bis 90 Proz. und fällt schließlich für noch längere Wellen wieder ab, behält aber einen Wert, der meist in der Größenordnung von 20 Proz. liegt. Das Reflexionsvermögen einer einzelnen Platte ist also viel zu hoch, um die kurzwellige Strahlung genügend zu schwächen, man benutzt daher, wie angegeben, drei bis fünf Reflexionen. Dadurch erreicht man die genügend scharfe Aussonderung der Reststrahlen, schwächt aber auch die Reststrahlung selbst hierbei um 50 Proz. und mehr.

Dieses Verfahren, der Reststrahlenanordnung durch mehrfache Reflexion ein genügend kleines Reflexionsvermögen für die kurzwellige

Strahlung zu geben, ist fraglos das nächstliegende und auch das einzig mögliche, solange man mit natürlicher Strahlung arbeitet. Ganz andere Möglichkeiten bieten sich aber, wenn man linear polarisierte Strahlung verwendet. Hat man eine nicht metallische Substanz, so gelten für ihr Reflexionsvermögen die bekannten Fresnelschen Formeln. Sie besagen, daß das Reflexionsvermögen für eine linear polarisierte Strahlung, deren elektrischer Vektor in der Einfallsebene liegt, abnimmt mit wachsendem Einfallswinkel, bis beim sogenannten Polarisationswinkel überhaupt nichts mehr reflektiert wird. Bei noch größerem Einfallswinkel steigt dann das Reflexionsvermögen wieder an. In der Umgebung des Polarisationswinkels ist das Reflexionsvermögen sehr gering. Für eine Substanz mit dem Brechungsindex $n = 1,428$ beispielsweise beträgt der Polarisationswinkel 55° und alle Strahlen im Winkelraum 54 bis 56° werden weniger als $0,01$ Proz. reflektiert. Damit ist der Weg vorgezeichnet, um reine Reststrahlen schon nach einmaliger Reflexion zu erhalten. Man polarisiert zunächst die Gesamtstrahlung linear, was sich durch einmalige Reflexion an einem Selenspiegel recht gut erreichen läßt, und läßt sie dann unter dem Polarisationswinkel auf die Reststrahlenplatte fallen. Da es sich in erster Linie um die möglichste Schwächung der kurzwelligen Strahlung handeln muß, berechnet man den Polarisationswinkel aus dem Brechungsindex der Substanz für den mittleren Teil der kurzwelligen Strahlung. Die nächste Frage ist dann die, wie die anderen Wellenlängen reflektiert werden. Für diejenigen Wellen, die länger als die kurzwellige Gruppe sind, aber immer noch vor dem Reststrahlengebiet liegen, lassen die Fresnelschen Formeln ein durchaus genügend kleines Reflexionsvermögen erwarten. Für die Reflexion der Reststrahlen selbst gelten aber nicht mehr die einfachen Fresnelschen Formeln, sondern die allgemeineren Formeln der metallischen Reflexion. Es ist daher zu erwarten, daß die dem Reststrahlengebiet angehörenden Wellenlängen fast ebenso stark reflektiert werden, wie bei nahezu senkrechtem Einfallswinkel, also noch in der Größenordnung 70 bis 90 Proz. Für die Wellen, die länger als die Reststrahlen sind, bekommen wieder die Fresnelschen Formeln Gültigkeit und dürften ein Reflexionsvermögen von der Größenordnung 5 Proz. ergeben, was bei der an sich schon sehr geringen Intensität dieser Wellen zur hinreichenden Schwächung genügen dürfte.

Ich werde im folgenden über die nach diesem Plan erzielten Versuchsergebnisse berichten, möchte aber zunächst noch eine nahe liegende Variante des obigen Verfahrens besprechen. Die oben besprochene Methode liefert linear polarisierte Reststrahlen, da ja die

Gesamtstrahlung linear polarisiert worden ist. Das kann für manche Zwecke erwünscht sein, bedeutet aber immer einen Verlust an Intensität. Man kann aber das Verfahren leicht so modifizieren, daß man unpolarisierte Reststrahlen erhält und doch das Prinzip, die unerwünschte Strahlung durch Auslöschung zwischen gekreuzten Polarisatoren zu beseitigen, beibehält. Es genügt zu diesem Zweck den Selenpolarisator zu ersetzen durch eine Platte aus der betreffenden Reststrahlensubstanz, die wieder unter dem Polarisationswinkel für die kurzwellige Strahlung aufgestellt wird. Während also bei dem vorigen Verfahren eine Reststrahlenplatte nur als Analysator wirkte, spielt jetzt hier eine zweite, gleiche Platte auch die Rolle des Polarisators, der aber die Eigentümlichkeit besitzt, nur die unerwünschten Wellenlängen linear zu polarisieren, während er die Reststrahlen unpolarisiert läßt. Man kann also bei diesem Verfahren eine höhere Intensität der Reststrahlen erwarten. Doch erkennt man auch sogleich einen heiklen Punkt der Methode: Der Selenpolarisator beim Einplattenverfahren ist infolge der bekannten Dispersionsfreiheit der Substanz ein viel besserer Polarisator für die kurzwellige Strahlung als eine Reststrahlenplatte. Beim Zweiplattenverfahren hat man daher keine so gute Auslöschung der kurzwelligen Strahlung zu erwarten.

Die Apparatur: Ich habe die meisten Versuche mit dem zuerst angegebenen Verfahren gemacht, da es nur eine Reststrahlenplatte benötigt und daher das Ausprobieren der günstigsten Reflexionswinkel sehr erleichtert. Als Strahlungsquelle diente ein Auerstrumpf (Stehlicht), dann kam die Fallklappe zum Unterbrechen der Strahlung. Sie bestand aus einer doppelten Blechschicht. Die Strahlung fiel dann auf die Reststrahlenplatte (10:10 cm), die auf einem Teilkreis aufgestellt war. Darauf folgte der Selenpolarisator, über den ich im folgenden noch einiges zu sagen habe. Schließlich wurde die Strahlung durch einen oberflächenversilberten Hohlspiegel von 20 cm Brennweite und 10 cm Öffnung auf das Thermoelement eines Mikroradiometers konzentriert. Die Länge des Strahlenganges betrug ungefähr 1,70 m, der Strahlenkegel enthielt Strahlen, die gegen den Mittelstrahl Abweichungen bis zu 3° hatten.

Da die Resultate in hohem Maße davon abhängig sind, welcher Grad der Polarisierung mit dem Selen Spiegel erreicht wird, so mußte auf ihn besondere Sorgfalt verwendet werden. Ich habe nach dem von Pfund¹⁾ angegebenen Muster einen Polarisator gebaut. Er besteht aus einem Selen Spiegel (6:17 cm) und drei oberflächen-

¹⁾ John Hopkins Univ. Circ. 1906, Heft 4, S. 13.

versilberten Planspiegeln. Die Strahlung fällt zuerst unter 68° auf den Selenspiegel, dann auf einen zu diesem parallelen Silberspiegel, so daß sie mit einer Parallelverschiebung austritt. Dann folgt ein weiteres Paar von zwei unter 45° aufgestellten Silberspiegeln, die die Parallelverschiebung wieder rückgängig machen, so daß jeder Strahl in unveränderter Richtung und ohne Parallelverschiebung aus dem Polarisator austritt. Der Apparat besitzt vorn eine kreisförmige Öffnung von 4 cm, hinten eine solche von 5 cm Durchmesser. Die Mitten dieser beiden Blenden bestimmen die optische Achse des Instruments und um diese Achse ist die Anordnung der vier Spiegel als Ganzes drehbar, so daß man jedes beliebige Polarisationsazimut einstellen kann. Wenn der Apparat einmal justiert ist, ermöglicht er ein ähnlich bequemes Arbeiten wie ein Nicolsches Prisma.

Um das Funktionieren des Polarisators zu prüfen, wurde in der Reststrahlenanordnung die Reststrahlenplatte durch einen zweiten Selenspiegel ersetzt. Das Mikroradiometer hatte ein dünnes Quarzfenster und davor eine Steinsalzplatte, so daß nur der Wellenlängenbereich von etwa 0,5 bis 7μ wirken konnte. Der Ausschlag des Instruments verhielt sich bei gekreuzten Polarisatoren zum Ausschlag bei parallelen Polarisatoren wie 4:1000, woraus sich durch eine einfache Überlegung für den einzelnen Selenspiegel ableiten läßt, daß bei einem Reflexionsvermögen von 50 Proz. für die eine Komponente, die andere Komponente nur zu 0,1 Proz. reflektiert wird. In Anbetracht des Umstandes, daß nicht mit parallelen Strahlen gearbeitet wurde, ist dies als ein befriedigendes Ergebnis anzusprechen.

Über die Herstellung von Selenspiegeln findet man in der Literatur verschiedene Angaben, die aber meist so kurz sind, daß ich glaube, eine ausführlichere Darstellung nach meinen Erfahrungen hier folgen lassen zu dürfen: Man schmilzt reines, in Stangenform käufliches Selen in einem Porzellantiegel über der offenen Flamme unter ständigem Umrühren. Es ist ein größeres Quantum einzuschmelzen, als für den gewünschten Spiegel erforderlich, da beim Guß eine ziemlich große Menge am Tiegel haften bleibt. Ein Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ Proz. Schwefel erwies sich als nützlich, da das Selen, je reiner es ist, um so mehr dazu neigt, in die hier unerwünschte grau kristalline Form überzugehen. Gegossen wird das Selen auf gewöhnliches, dickes Spiegelglas, das nach allen Richtungen um mindestens 1 cm größer sein muß als der gewünschte Spiegel. Die Platten müssen für den Guß in einem Luftbade auf 60 bis 70° erhitzt werden und gut horizontal liegen. Das geschmolzene Selen hat bekanntermaßen die Eigenschaft, durch alle Grade wachsender Zähigkeit hindurch in eine glasige

schwarze Masse überzugehen (die für die Spiegel richtige Modifikation), wenn man es ruhig abkühlen läßt. Ist es aber beim Abkühlen in Bewegung durch Umrühren oder dergleichen, so tritt bei einer ziemlich tief unter dem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur ein plötzliches Erstarren zu einer hellgrauen, porösen Masse ein. Das vollständig geschmolzene Selen nimmt man von der Flamme weg und läßt es unter Umrühren einige Zeit abkühlen, wobei sich die zahlreichen Blasen, die es zuerst durchsetzten, verlieren und es eine schön glänzende Oberfläche im Tiegel bekommt. Man gießt es bei möglichst tiefer Temperatur, wo die Zähigkeit schon merklich zugenommen hat, aber immer noch bei genügender Temperatur, daß es nicht beim Guß in die hellgraue Modifikation umschlägt. Ist dies doch geschehen, so schmilzt man es noch einmal ein und wiederholt den Versuch. Ist das Selen gegossen, wobei es bei richtigen Temperaturverhältnissen eine 4 bis 5 mm dicke Schicht bildet, so drückt man die zweite Glasplatte (ebenfalls auf 60 bis 70° erhitzt) auf das Schmelzgut, nachdem zuvor noch kleine 3,6 mm dicke Plättchen auf die Ränder der unteren Glasplatte gelegt worden sind, um ein zu flaches Zerdrücken des Schmelzgutes zu verhindern. Die Plättchen sind sofort nach dem Aufpressen der Platte wieder zu entfernen, damit die obere Platte bei der Zusammenziehung des Selens nachsinken kann. Zum Abkühlen bringt man das Ganze zwischen Metallplatten, die gleichzeitig pressen und die Wärme abführen sollen. Nach dem Abkühlen trennt man sehr vorsichtig die Glasplatten vom Selen, indem man ein keilförmiges Instrument zwischen die Glasplatten preßt. Ein Einbringen von Wasser zwischen die Platten scheint die Ablösung zu erleichtern. Gut gelungene Selenspiegel müssen, wenn man sie unter dem Polarisationswinkel durch ein Nicol in gekreuzter Stellung gegen den Himmel betrachtet, ein tief dunkles Stahlblau zeigen. Beobachtet man auf ihnen viele graue Schlieren, so polarisieren sie das Ultrarot nicht gut.

Die Versuche: Ich habe Versuche angestellt mit Reststrahlenplatten aus Flußspat (CaF_2), Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Bromkalium (KBr) und Jodkalium (KJ). Der Flußspat besitzt zwei Reststrahlengebiete bei etwa 22 und 33 μ . Arbeitet man ohne Fenster beim Mikroradiometer, so bekommt man beide Reststrahlengebiete gleichzeitig ins Instrument, setzt man ein Sylvinfenster (1,5 mm) ein, so erhält man nur das erste Reststrahlengebiet, weil Sylvin keine Wellen länger als 24 μ durchläßt, setzt man ein Quarzfenster (0,4 mm) ein, so erhält man das zweite Reststrahlengebiet, weil Quarz keine Wellen kürzer als etwa 30 μ hindurchläßt. Steinsalz ergibt Reststrahlen bei etwa 52 μ , Sylvin bei 63 μ , KBr bei 83 μ , KJ bei 94 μ .

Bei diesen letzten vier Reststrahlenarten war das Quarzfenster im Mikroradiometer eingesetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Reststrahlen von	Flußspat			NaCl	KCl	KBr	KJ
	un- gefiltert	Sylvin gefiltert	Quarz gefiltert				
Einfallswinkel in Graden	54	54	54,5	56	54,5	56,5	58
Verunreinigungen in Prozenten .	0,69	2,2	17,5	18,5	40,5	79,5	92
Intensität d. reinen Reststrahlen . .	etwa 3000	1000	50	56	34	7,6	4

Unter der Rubrik Einfallswinkel ist der rein empirisch ermittelte günstigste Reflexionswinkel der Strahlung an der Reststrahlenplatte aufgeführt. Die zweite Zahlenreihe gibt an, wie viel Prozent an kurzwelligen Verunreinigungen die so gewonnene Reststrahlung enthält. Die Zahlen sind bestimmt durch Messung der Absorption der Strahlen in klaren Flußspat- und Steinsalzplatten. Die dritte Zahlenreihe gibt an, wie groß ungefähr der Ausschlag des Mikroradiometers gewesen wäre, wenn nur die reinen Reststrahlen ohne die kurzwelligen Verunreinigungen in das Instrument gefallen wären.

Zu den Zahlen ist folgendes zu bemerken: 1. Einfallswinkel. Es kommt nicht darauf an, genau den angegebenen günstigsten Winkel einzuhalten, vielmehr zeigten die Versuchsreihen, daß der Prozentgehalt an kurzwelliger Strahlung nur langsam ansteigt, wenn man zu anderen Winkeln übergeht. Ich erhielt z. B. beim NaCl für $\varphi = 54,5^\circ$ 22 Proz., für $\varphi = 56^\circ$ 18,5 Proz. und für $\varphi = 57,5^\circ$ 20 Proz. Verunreinigungen und entsprechende Resultate bei den anderen Materialien.

Ferner ist darauf hinzuweisen, daß die hier als günstigste Einfallswinkel aufgeführten Zahlen alle um etwa $\frac{1}{2}$ bis 1° kleiner sind als die Werte, die man nach der bekannten Formel $n = \operatorname{tg} \varphi$ für den Polarisationswinkel berechnen würde, wenn man für n bei der betreffenden Substanz den Wert nimmt, der etwa zu $\lambda = 2$ oder 3μ gehört. Dieser Unterschied kann zum Teil hervorgerufen sein durch Unsicherheiten in der empirischen Bestimmung des günstigsten Winkels, sein konstantes Auftreten glaube ich aber verstehen zu können aus dem Umstande, daß nicht mit parallelen Strahlen, sondern mit ziemlich weit geöffneten Büscheln gearbeitet wurde. Die Fresnelschen Formeln zeigen nämlich, daß das Reflexionsvermögen einer Substanz stärker ansteigt, wenn man vom Polarisationswinkel zu

größeren Winkeln übergeht, als beim Übergang zu kleineren Winkeln. Infolgedessen muß man die beste Gesamtabschwächung einer nicht parallelen Strahlung erhalten, wenn man für den mittleren Strahl einen etwas kleineren Winkel wählt als den Polarisationswinkel, wie oben empirisch festgestellt wurde. Übrigens ist auch mein für den Selen- spiegel ausprobiertester günstigster Winkel von 68° um einen halben Grad kleiner, als der sonst in der Literatur für das Arbeiten mit parallelen Strahlen angegebene.

2. Reinheit der Reststrahlen. Die angegebenen Zahlen sehen zunächst nicht sehr befriedigend aus, besonders für die langwelligen Reststrahlen. Doch ist zu bemerken, daß bei den Versuchen absichtlich einige wesentliche Kunstgriffe zur Reinigung der Reststrahlen unterblieben. So wurde, wie schon angegeben, mit einer Blechklappe zum Unterbrechen der Strahlung gearbeitet und nicht die bekannte Methode der durchlässigen Klappe benutzt. Über diese wird im Anhang der Arbeit noch ausführlich gesprochen. Ich erwähne hier nur, daß sie in ihrer ursprünglichen Form gestattet, die Verunreinigungen auf etwa $\frac{1}{10}$ zu reduzieren und in einer etwas veränderten Gestalt sogar zur praktisch fast vollständigen Beseitigung der kurzwelligen Verunreinigungen führt.

Für das, was sich mit der alten Reststrahlenmethode erreichen läßt, führe ich an: Rubens und Hollnagel, Berl. Akad. Ber. 1910, S. 30: Reinheit der Reststrahlen bei Verwendung einer durchlässigen Klappe aus Steinsalz (!) nach je vier Reflexionen bei Steinsalz und Sylvin 2 Proz., bei KBr 8 Proz., bei KJ 20 Proz. Verunreinigungen. Mit einer Blechklappe hätten sie also ungefähr die gleichen Resultate erhalten wie ich mit der Einplattenmethode. Doch scheinen mir diese Angaben für die alte Reststrahlenanordnung besonders ungünstig. In einer anderen Arbeit von Rubens¹⁾, wo er schreibt, daß es ihm auf besonders reine Reststrahlen ankam, gibt er an: Wieder mit durchlässiger Klappe aus Steinsalz und je vier Reflexionen bei Steinsalz und Sylvin weniger als 0,6 Proz., bei KBr und KJ „bedeutend höhere Werte“ der Verunreinigungen. Das zeigt, daß die mit dem Einplattenverfahren erhaltenen Werte, verglichen mit den Resultaten der alten Methode, tatsächlich ungünstiger sind, aber doch von gleicher Größenordnung. Außerdem ist nochmals zu betonen, daß durch die im Anhang angegebene verbesserte Form der Methode der durchlässigen Klappe die praktische Bedeutung der etwas größeren oder kleineren Verunreinigungen fast belanglos wird.

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1915, S. 5.

Die Versuche haben ferner ergeben, daß man mit der Einplattenmethode um so reinere Reststrahlen erhält, je höher der Politurgrad der Reststrahlenplatte ist.

3. Intensität der Reststrahlen. Trotz ihrer linearen Polarisation ist ihre Intensität von ähnlicher Größenordnung wie bei den Reststrahlen der alten Methode. Es scheint dies zum Teil seinen Grund darin zu haben, daß das nach der Einplattenmethode ausgesonderte Reststrahlengebiet etwas breiter ist als die alten Reststrahlengebiete. Näheres über die Breite weiter unten.

Die Zweiplattenmethode. Schon oben wurde dargelegt, wie man als Variante der Einplattenmethode den Selenpolarisator durch eine zweite Reststrahlenplatte ersetzen kann und dann unpolarisierte Reststrahlen erhalten muß. Ich habe derartige Versuche durchgeführt mit den verschiedenen Flußspat-Reststrahlensorten und Steinsalz. Die Erwartungen haben sich bestätigt. Es ergab sich eine wesentlich höhere Intensität der Reststrahlen (etwa das Vierfache wie bei der Einplattenmethode). Die Menge der kurzwelligen Strahlung hatte zugenommen, und zwar in solchem Maße, daß der Verunreinigungsprozentsatz ungefähr unverändert blieb (bei den Flußspat-Reststrahlen war er gebessert, beim Steinsalz etwas verschlechtert).

Die Breite der Reststrahlengebiete. Im vorhergehenden ist im wesentlichen immer nur die Rede von der Reinheit der Reststrahlen, es gibt aber noch eine zweite, für ihre Qualität sehr wesentliche Eigenschaft, nämlich die Breite des Wellenlängenbereiches, den sie umfassen. Einen vollständigen Überblick über die in dieser Hinsicht bei den neuen Reststrahlen vorliegenden Verhältnisse hätten nur Messungen mit dem Beugungsgitter ergeben können. Diese führten aber bei ihrer bekannten Schwierigkeit über den Rahmen der Arbeit hinaus. Ich habe aber versucht, mir wenigstens in einem Falle einen Einblick zu verschaffen. Bei den Flußspat-Reststrahlen kann man nämlich aus ihrer Absorption in verschiedenen dicken Steinsalzsichten auf ihre Ausdehnung nach kürzeren Wellenlängen hin und aus ihrer Absorption in Quarz auf ihre Ausdehnung nach längeren Wellen hin schließen. Als Ergebnis solcher Untersuchungen erhielt ich, daß die nach der Einplattenmethode ausgesonderten Flußspat-Reststrahlen sowohl nach kürzeren wie nach längeren Wellen hin merklich ausgedehnter sind als die nach der alten Methode bei drei Reflexionen erhaltenen Strahlen. Das gleiche fand ich, wenn auch in geringerem Maße, für die Zweiplattenmethode.

Anhang: Über die kompensierte durchlässige Klappe. Rubens hat in einer Arbeit im Jahre 1896¹⁾ die Methode der durch-

¹⁾ Verh. D. Phys. Ges. zu Berlin 15, 109, 1896.

lässigen Klappe angegeben. Der Gedanke derselben ist folgender: Wenn man eine Reststrahlung hat, die noch einige Prozente kurzwellige Beimischungen enthält, so kann man diese kurzwellige Strahlung dem Empfangsinstrument gegenüber unwirksam machen, indem man zum Unterbrechen der Strahlung nicht eine Fallklappe aus Metall, sondern aus einem Material benutzt, das die kurzwellige Strahlung ungeschwächt hindurchtreten läßt, während es die Reststrahlen abzuschirmen vermag. Dann fällt nämlich, gleichgültig ob die Platte heruntergelassen oder hochgezogen ist, die kurzwellige Strahlung immer ins Empfangsinstrument und bewirkt lediglich eine konstante Nullpunktsverlagerung, während die Reststrahlung beim Hochziehen der Klappe voll zur Wirkung gelangt. Der am Instrument beobachtete Ausschlag rührt dann also lediglich von der Reststrahlung her. Als Substanzen, die für einen solchen durchlässigen Schirm in Betracht kommen, sind klarer Flußspat und Steinsalz zu nennen. Diese Substanzen lassen die Reststrahlen (länger als 24μ bei NaCl , länger als 12μ bei CaF_2) überhaupt nicht hindurch, während ihre Durchlässigkeit für die kurzwellige Strahlung nahezu vollständig ist (etwa 90 Proz.; 10 Proz. gehen durch Reflexion an den Oberflächen verloren). Diese Durchlässigkeit von nur 90 Proz. hat zur Folge, daß die Methode nicht ganz vollständig funktioniert. Beim Hochziehen der Klappe rührt der Ausschlag nicht bloß von der Reststrahlung, sondern auch noch — allerdings nur zum sehr geringen Teil — von der kurzwelligen Strahlung her, da deren Intensität beim Hochziehen der Klappe von 90 auf 100 Proz. steigt.

Nach dem im ersten Teile der Arbeit durchgeführten Prinzip lag es nahe zu versuchen, die 10 Proz. Reflexionsverluste bei den Platten zu vermeiden, indem man sie wieder unter dem Polarisationswinkel aufstellt. Die Versuche ergaben, daß sich auf diese Weise wohl ein Ansteigen der Durchlässigkeit über 90 Proz. erreichen läßt, aber nicht der Wert von 100 Proz.

Doch führten die Versuche auf einen anderen einfachen Weg zur Lösung. Man befestige unter der durchlässigen Klappe ein weitmaschiges Drahtnetz oder dergleichen, das durch einfache Schattenwirkung und Zerstreung jede hindurchgehende Strahlung um 10 Proz. schwächt. Ist dann die durchlässige Platte eingeschaltet, so erleidet die kurzwellige Strahlung 10 Proz. Reflexionsverluste an der durchlässigen Platte, zieht man die Klappe hoch, so kommt das Drahtnetz in den Strahlengang und verursacht wieder 10 Proz. Verluste. Infolgedessen ändert sich die Intensität der kurzwelligen Strahlung beim Hochziehen der Klappe nicht und der Ausschlag des Empfangs-

instruments rührt lediglich von der Reststrahlung her. Diese selbst wird allerdings beim Passieren des Drahtnetzes ebenfalls um 10 Proz. geschwächt, dieser Verlust ist aber gering im Vergleich zum erreichten Vorteil. Als Drahtnetz erwies sich als ausreichend ein horizontales Gitter von 1 mm dicken Eisendrähten, die in einen Rahmen in 1 bis 1,5 cm Abstand eingesteckt wurden, bis die erwünschte Kompensation erreicht war.

Etwas ist noch zu bemerken über diejenigen Wellenlängen, bei denen die durchlässige Klappe zu absorbieren beginnt. Klarer Flußspat z. B. besitzt keine merkliche Absorption für Wellen kürzer als 7μ , dann folgt ein Anstieg der Absorption, die bei etwa 12μ 100 Proz. erreicht. Es ist klar, daß man diese wachsende Absorption nicht kompensieren kann. Mit einer kompensierten Flußspatplatte lassen sich also nur die Wellen kürzer als 7μ unschädlich machen. Experimentell ist dieser Fall aber von geringerer Bedeutung, denn bei allen Reststrahlen länger als 30μ benutzt man ein Quarzfenster beim Empfangsinstrument und dieses beginnt bereits bei 4μ zu absorbieren und läßt Strahlen zwischen 7 und 30μ überhaupt nicht hindurch. Infolgedessen kommt das Gebiet, wo die Flußspatklappe zu absorbieren beginnt, überhaupt nicht in Betracht.

Diese Methode der kompensierten, durchlässigen Platte ist eine notwendige Ergänzung zu dem oben angegebenen Einplatten-Reststrahlenverfahren, da man erst durch die Verbindung beider Reststrahlen erhält, die die früher durch mehrfache Reflexion erzielten Reststrahlen an Reinheit mindestens erreichen, wenn nicht übertreffen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode angegeben, um schon mit einer einzigen Reststrahlenplatte brauchbare Reststrahlen zu erhalten. Dabei wird zur Beseitigung der unerwünschten Wellenlängen von der Auslöschung zwischen gekreuzten Polarisatoren Gebrauch gemacht.

2. Es wird die Methode der kompensierten, durchlässigen Klappe angegeben, die eine Verfeinerung eines schon bekannten Verfahrens darstellt mit dem Zweck, die Reststrahlen von geringen Mengen kurzwelliger Beimischungen zu befreien.

Ich verdanke die Anregung zu dieser Arbeit meinem am 17. Juli 1922 verstorbenen hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat H. Rubens. Herrn Dr. Hettner bin ich für das fördernde Interesse, das er meinen Versuchen entgegengebracht hat, zu großem Danke verpflichtet.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

Zur analytischen Darstellung zweigipfliger Verteilungskurven.

Von **E. J. Gumbel** in Heidelberg.

(Eingegangen am 7. Juni 1923.)

Es gibt eine Substitution für die Variable des Gaußschen Fehlergesetzes, das dieses in eine symmetrische zweigipflige Verteilung, aber mit vorgeschriebenem Variationsbereich überführt. Hat man das Gaußsche Fehlergesetz in der Form

$$\varphi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2},$$

und führt man eine neue Variable ω durch die Substitution

$$x = tg \frac{\omega \pi}{2a}$$

ein, so ist für

$$x = 0 \qquad \omega = 0$$

und für

$$x = \pm \infty \qquad \omega = \pm a,$$

d. h. die neue Verteilung ist auf das Intervall $-a$ bis $+a$ beschränkt, wobei $a > 0$ durch entsprechende Wahl des Koordinatensystems zu erreichen ist. Die Beschränkung auf ein endliches Intervall ist durchaus sinnvoll. Das Gaußsche Fehlergesetz setzt zwar einen prinzipiell unbeschränkten Variationsbereich voraus, d. h. bei genügender Vergrößerung der Zahl der Versuche gibt es keine angebbare Schranke für die auftretenden Fehler. Es gibt aber Größen, die ihrer Natur nach innerhalb fester endlicher Schranken liegen müssen, deren Überschreitung nicht etwa unwahrscheinlich, sondern unsinnig ist. Z. B. kann kein Winkel jemals größer als 360° werden, abgesehen von der trivialen Periodizität, oder ein echter Bruch, z. B. ein Koeffizient, muß kleiner als 1 bleiben.

Außer der Substitution ist noch zu beachten, daß die Wahrscheinlichkeit der beiden Variablen in die entsprechenden Intervalle zu fallen, die gleiche sein muß. Daß also, wenn $\psi(\omega)$ die gesuchte Verteilungsfunktion,

$$\psi(\omega) d\omega = \varphi(x) dx.$$

Da

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{\pi}{2a \cos^2 \frac{\omega \pi}{2a}},$$

so ist

$$\psi(\omega) = \frac{h \sqrt{\pi}}{2a} \frac{e^{-h^2 t g^2 \frac{\omega \pi}{2a}}}{\cos^2 \frac{\omega \pi}{2a}}.$$

Bezeichnet man den Wert am Nullpunkt, der die Rolle eines Symmetriepunktes spielt, mit ψ_0 , so lautet unsere Verteilungsfunktion

$$\psi(\omega) = \psi_0 \cdot \frac{e^{-h^2 t g^2 \frac{\omega \pi}{2a}}}{\cos^2 \frac{\omega \pi}{2a}},$$

wobei $\psi_0 = \frac{h \sqrt{\pi}}{2a}.$

Durch diese Bestimmung ist auch der Forderung genügt, daß das Integral über den ganzen Variationsbereich gleich 1 ist.

Dies ist ein dem Gaußschen Gesetz entsprechendes Verteilungsgesetz für eine Variable, welche innerhalb der vorgeschriebenen Variationsbreite $-a$ bis $+a$ bleiben muß. Untersuchen wir die Maxima dieser Funktion, wobei wir das Argument $\frac{\omega \pi}{2a}$ für den Moment weglassen.

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{d\omega} = 0 &= \cos^{-3} \sin e^{-h^2 t g^2} - h^3 \cos^{-4} e^{-h^2 t g^2} t g \\ &= \cos^{-3} \sin e^{-h^2 t g^2} (1 - h^2 \cos^{-2}). \end{aligned}$$

Demnach existieren außer dem trivialen asymptotischen Extrem die Extrema

$$\omega_0 = 0$$

und

$$\omega_{1,2} = \pm \frac{2a}{\pi} \arccos h.$$

Über die Art der Extrema belehrt die zweite Differentiation, wobei konstante positive Faktoren und die Argumente der trigonometrischen Funktionen weggelassen sind

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{d\omega^2} &= \cos^{-2} e^{-h^2 t g^2} (1 - h^2 \cos^{-2}) \\ &+ 3 \cos^{-4} \sin^2 e^{-h^2 t g^2} (1 - h^2 \cos^{-2}) \\ &- 2 h^2 \cos^{-5} \sin e^{-h^2 t g^2} t g (1 - h^2 \cos^{-2}) \\ &- 2 h^2 \cos^{-6} \sin^2 e^{-h^2 t g^2}. \end{aligned}$$

1. Für $\omega = 0$ ist also

$$\frac{d^2 \psi}{d\omega^2} = 1 - h^2,$$

also ein Minimum bzw. Maximum, solange

$$h = \frac{2a\psi_0}{\sqrt{\pi}} \leq 1,$$

d. h. solange $a\psi_0 \leq 0,886\,227$.

2. Für

$$\omega = \pm \frac{2a}{\pi} \arccos h$$

ist also

$$\frac{d^2 \psi}{d\omega^2} = -\frac{2}{h^4} (1 - h^2) e^{h^2 - 1},$$

also ein Maximum bzw. Minimum, solange $a\psi_0 \leq 0,886\,227$.

Demnach hat man, solange

$$a\psi_0 < 0,886\,227,$$

ein Minimum bei

$$\omega = 0$$

und zwei symmetrische Maxima, deren Lage gegeben ist durch die Beziehung

$$\cos \frac{\omega_{1,2}\pi}{2a} = \pm \frac{2a\psi_0}{\sqrt{\pi}},$$

demnach eine zweigipflige Kurve. Für den Fall $a\psi_0 = 0,886\,227$ fallen alle drei Extrema zusammen in ein Maximum. Sobald $a\psi_0 > 0,886\,227$, ist die Stelle $\omega = 0$ ein Maximum, wogegen die Lage der beiden früheren Maxima imaginär wird. Demnach ist $a\psi_0$ ein Kriterium der Eingipfligkeit unserer Kurve. Da in unserer Funktion nur zwei Konstanten auftreten, ist durch die Größe der Funktion am Symmetriepunkt und den Variationsbereich die Lage und Größe der Maxima festgelegt. Hat man nur die Größe am Symmetriepunkt und die Lage der Maxima, so kann man hieraus umgekehrt, falls man die Kurve annehmen will, den möglichen Variationsbereich ableiten. Bekannt ist

$$\psi_0 = \frac{h\sqrt{\pi}}{2a},$$

und

$$\omega_1 = \frac{2a}{\pi} \arccos \frac{2a\psi_0}{\sqrt{\pi}},$$

so kann man hieraus das unbekannte a berechnen. Man setze nämlich

$$\frac{\omega_1 \pi}{2a} = \xi,$$

so soll

$$\xi \cos \xi = \omega_1 \sqrt{\pi} \psi_0,$$

was sich durch Probieren leicht auflösen läßt.

Hat man also den Wert der Verteilungsfunktion am Symmetriepunkt und den möglichen Variationsbereich oder die Lage des Maximums, so ist damit der Charakter der Kurve vollkommen gegeben. Durch das Kriterium der Eingipfligkeit ist dann auch die Frage, ob eine gegebene Verteilung durch diese Kurve wiedergegeben werden kann, gelöst.

Die bisherige Auffassung war, daß zweigipflige Kurven entweder auf Inhomogenität des Materials beruhen, also durch geschickte Komposition zweier eingipfliger Kurven darzustellen sind, oder daß die Zweigipfligkeit nur eine scheinbare ist, nur auf Zufall beruht, und daher bei der Darstellung zu verwischen ist.

Nach unserer Auffassung braucht eine wesentliche Zweigipfligkeit nicht notwendigerweise auf der Inhomogenität des Materials zu beruhen. Es kann sich hierbei auch um ein homogenes Material handeln, das zufälligen Schwankungen ausgesetzt ist, jedoch derartig, daß hierbei ein endlicher, aus der Natur der betreffenden Erscheinung hervorgehender Variationsbereich vorgeschrieben ist.

Ist die Gleitreibung vom Druck normal zu den Gleitflächen abhängig?

Von **M. Polanyi** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1923.)

Die plastische Dehnung von Kristallen geht durch Gleitung längs kristallographisch wichtiger Ebenen vor sich, wobei die Gleitrichtungen wieder durch kristallographisch wichtige Richtungen bestimmt sind. Die wirkende Zugkraft kann man in bezug auf die Gleitfläche in eine scherende und eine Normalkomponente zerlegen. Unter der Annahme, daß die scherende Komponente pro Flächeneinheit das für die Gleitung Maßgebende ist, müßte die zur Aufrechterhaltung derselben nötige Kraft proportional $1/\cos \alpha$ abfallen, wenn α den im Verlauf der Dehnung immer spitzer werdenden Winkel zwischen der Gleitfläche und der Kristallachse darstellt. Die Größe der gleitenden Fläche bleibt ja, wenn man von den differentialen, durch die Gleitung freigelegten Stücken absieht, konstant¹⁾.

Da die Kraft jedoch im Gegenteil anwächst, wurde ein Einfluß der Normalkomponente ins Auge gefaßt. Eine erste Bemerkung darüber war schon in einer gemeinsam mit H. Mark durchgeführten Untersuchung über die plastische Dehnung von Zinkkristallen gemacht worden²⁾. Die Hauptdehnung erfolgt dort durch Gleitung längs der hexagonalen Basisfläche und erreicht ihr Ende, wenn diese Fläche einen bestimmten, temperaturabhängigen Grenzwinkel mit der Kristallachse einschließt. (Diese Erscheinung ist dort als „Orientierungsverfestigung“ bezeichnet worden.) Für das Auftreten dieser Grenzwinkel konnten keine Gründe angegeben werden. Es war nur darauf hingewiesen worden, daß nicht etwa die Normalkomponente zu den Gleitflächen, welche durch die Schrägerstellung verkleinert wird, die Ursache hiervon ist. Denn durch die gleichzeitige Verfestigung wird diese Verkleinerung überkompensiert, so daß (bei gewöhnlicher Temperatur) diese Komponente bis etwa siebenmal so große Werte erreicht, wie zu Beginn der Dehnung.

¹⁾ Dieses Ergebnis erscheint im ersten Augenblick vielleicht befremdend, weil man aus der technologischen Mechanik gewöhnt ist, die maximale Gleitfähigkeit für eine unter 45° stehende Ebene zu haben. Dies rührt jedoch daher, daß dort die Formel für ein isotropes Prisma abgeleitet wird und daher die Größe der Gleitfläche proportional $1/\sin \alpha$ zunimmt. Das Maximum liegt dann an der Stelle, für welche $\sin \alpha \cdot \cos \alpha$ den größten Wert annimmt.

²⁾ H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. 12, 58, 1922.

Der siebenmal so starke Zug senkrecht zu den Gleitflächen reicht also, wenn der charakteristische Endwinkel erreicht ist, nicht mehr hin, die Gleitung fortschreiten zu lassen.

In dieser Notiz soll nun über einige Versuche berichtet werden, die unternommen wurden, um festzustellen, ob sich durch Druck senkrecht zu den Gleitflächen die Gleitung beeinträchtigen, also eine Erhöhung der Elastizitätsgrenze erreichen läßt.

Zu diesem Zwecke wurden Sn- und Zn-Kristalle¹⁾ unter allseitigem Druck (bis zu 40 Atm.) gedehnt. Die schematische Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt des wesentlichsten Teiles der Versuchsanordnung.

A ist ein dickwandiger Stahlzylinder, der an einem Ende den Ansatz D für die Druckzuführung (aus einer CO₂-Bombe) trägt.

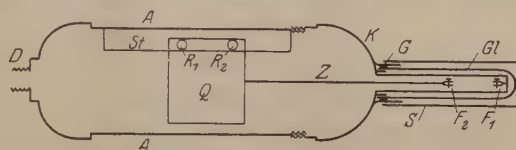


Fig. 1.

Vorrichtung zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze unter allseitigem Druck.

(Etwa $\frac{1}{5}$ nat. Größe.)

Der am anderen Ende aufschraubbare Kopf K trägt starr mit ihm verbunden die Fassung F_1 , ferner Ausnehmungen für ein dickwandiges Glasrohr Gl , über welches als Dichtung ein Stück Vakuumschlauch G gesteckt ist, das sich durch die Wirkung des Druckes gegen einen (nicht gezeichneten) aufschraubbaren Ring preßt. Als Widerlager für das Glasrohr und zum Schutz des Beobachters wird auf den Kopf schließlich noch ein Metallrohr S aufgeschraubt, durch dessen Fenster, an dem auch eine Skala angebracht ist, beobachtet wird. Im Innern des Zylinders A ist eine Führungsstange St befestigt, längs welcher die Last Q mit zwei Rollen R_1 und R_2 gleitet. Starr verbunden mit der Last ist die Zugstange Z , welche die Fassung F_2 trägt. Durch Aufrichten des Apparates wird der zwischen den beiden Fassungen F_1 und F_2 gespannte Draht beansprucht, wobei die wirkende Zugkraft durch den Neigungswinkel gegeben ist. Eine eintretende Dehnung wird durch Wandern der Fassung F_2 gegenüber der Skala festgestellt.

¹⁾ Die Herstellung dieser Einkristalldrähte erfolgte nach der Czochralskischen Ziehmethode. Eine eingehende Beschreibung derselben findet sich in der eingangs zitierten Arbeit.

Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, daß durch langsames Aufrichten des Apparates jener Winkel bestimmt wurde, bei welchem sich der Draht gerade zu dehnen begann. Durch Senken wurde die Dehnung sofort wieder unterbrochen, der Druck geändert und neuerlich der Augenblick des Einsetzens der Dehnung festgestellt.

Tabelle 1.

Zinn				Zink			
$q = 0,27 \text{ mm}^2$		$q = 0,31 \text{ mm}^2$		$q = 0,36 \text{ mm}^2$		$q = 0,29 \text{ mm}^2$	
p	α	p	α	p	α	p	α
1 Atm.	10^0	1 Atm.	12^0	1 Atm.	29^0	1 Atm.	23^0
25 "	$10 \ 30'$	30 "	$12 \ 45'$	40 "	$27 \ 30'$	40 "	22
20 "	11	1 "	$10 \ 30$	1 "	25	1 "	$21 \ 30'$
25 "	11	40 "	$10 \ 30$	40 "	29	40 "	21
30 "	11	40 "	$11 \ 15$	1 "	$30 \ 30$	1 "	$21 \ 30$
				40 "	32	40 "	$20 \ 30$
				1 "	36		

Tabelle 1 enthält je zwei Versuchsreihen an Sn- und Zn-Kristallen. In der ersten, dritten, fünften und siebten Spalte ist der Druck p in Atmosphären, in der zweiten, vierten, sechsten und achten Spalte der abgelesene Elevationswinkel α angegeben. q ist der Querschnitt des Drahtes, der sich während des Versuches nur wenig ändert. Aus den Werten des Winkels α ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei beiden Metallen ein Einfluß des Druckes auf die Elastizitätsgrenze (welche ja durch die dem Winkel α entsprechende Last gebrochen durch den Querschnitt gegeben ist) in dem untersuchten Druckbereich nicht besteht.

Da 40 Atm. einen Druck von 413 g/mm^2 darstellen und $11^0 \ 15'$ einer Belastung von 110 g, also einem Zug von $\frac{110}{0,31} = 354 \text{ g/mm}^2$ entsprachen, war in beiden Fällen der Dehnung von Sn-Kristallen unter 40 Atm. diese unter wirklich allseitigem Druck erfolgt, der nur in der Drahtrichtung ein Minimum hatte.

Bezüglich Gleitschichtenbildung zeigte sich ebenfalls bei beiden Metallen keine Abweichung von den Verhältnissen bei normalem Druck¹⁾.

Erwähnt sei schließlich noch, daß nach Voigtschen Versuchen²⁾ sich die Reißfestigkeit von Kristallen ebenfalls als druckunabhängig im Gebiet von 1 bis 40 Atm. ergeben hat. Diese Versuche zeigen

¹⁾ Bezüglich der Gleitlinien an gedehnten Sn-Kristallen muß auf eine in Kürze erscheinende Arbeit verwiesen werden.

²⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. 53, 43, 1894; 67, 452, 1899.

jedoch eine prinzipielle Verschiedenheit von den hier ausgeführten, wenn man die Annahme macht, daß das Reißen dann eintritt, wenn die zur Entstehung der Reißflächen nötige Arbeit in Form elastischer Energie verfügbar ist. Unter dieser Annahme können dann Kraftfelder, welche durch das Reißen nicht entlastet werden, keinen Einfluß darauf haben. Die Unabhängigkeit der Reißfestigkeit vom äußeren Druck läßt sich also aus energetischen Gründen voraussehen.

Diese Überlegung läßt sich auf die Gleitung nicht ohne weiteres übertragen, weil hier keine freien Oberflächen entstehen. Doch könnte der obige Befund als Fingerzeig dafür betrachtet werden, daß auch der Gleitungsvorgang energetisch zu behandeln ist, indem an Stelle der freien Reißfläche die inneren Trennungsflächen treten, die (beim Gleiten) zwischen den Gleitschichten auftreten.

Zusammenfassend kann hervorgehoben werden, daß äußere Drucke von der Größenordnung, wie sie durch die für die Dehnung notwendigen Spannungen hervorgerufen werden, den Gleitvorgang nicht beeinträchtigen. Die Gleitfähigkeit läßt sich also nicht als Funktion der angelegten Scherkraft pro Quadratcentimeter der Gleitfläche und einer vom Normaldruck abhängigen Reibung darstellen. Obwohl der Bau der gedehnten Einkristalldrähte (Kristallbänder) mit goniometrischen und röntgenographischen Mitteln als fehlerfrei gefunden wurde¹⁾, muß also doch die Verfestigung als eine innere Veränderung (Blockierung der Gleitflächen oder dergleichen) aufgefaßt werden.

Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie, Phys.-chem. Abteilung.

¹⁾ l. c.

Ein neuer einfacher Satz in der geometrischen Optik der Linsen¹⁾.

Von Elemér Schwarcz in Wien.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1923.)

Im folgenden werden wir von der chromatischen und sphärischen Abweichung und der Dicke der Linsen absehen; d. h. es wird sich im vorliegenden Falle nur um homogenes Licht, das auf die Linse unter sehr kleinem Einfallswinkel auffällt und um nahe der Hauptachse gelegene, d. i. sogenannte Zentralstrahlen und um ideal dünne Linsen handeln.

Es sei S (Fig. 1) irgend ein Objektpunkt, der in der Objektlinie bewegt wird; diese liegt in einer konstanten Entfernung G von der Hauptachse der festen Linse und ist ihr parallel.

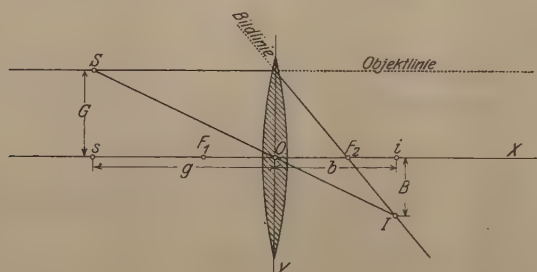


Fig. 1.

Der zu S gehörige Bildpunkt I bleibt während der Bewegung von S stets in derselben Geraden, der Bildlinie, deren Gleichung sich nach Fig. 1 leicht darbietet.

Die rechtwinkligen Koordinaten des Punktes I sind: $x = b$, $y = G$, und so folgt aus der Figur und der Newtonschen Formel $\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$:

$$y = B = G \cdot \frac{b}{g} = G \cdot \frac{b}{f b - b^2} = G \cdot \frac{-f + b}{f} = G \cdot \frac{-f + x}{f} = y.$$

Dies ist die gesuchte Gleichung der Geraden $\overline{F_2 I}$.

¹⁾ Der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 11. Oktober 1920 in ungarischer Sprache vorgelegt vom Herrn Hofrat Prof. Dr. J. v. Fröhlich; erschienen in deren Mitteilungen: Matematikai és Természettudományi Értesítő 38, 249 bis 254, Budapest 1921.

Die Gleichung $f - b = \frac{Gf}{\eta} - \xi$ aus (1) ist zu schreiben:

$$\frac{f-b}{f} = \frac{G}{\eta} - \frac{\xi}{f},$$

während aus (2) folgt:

$$\frac{f-b}{f} = -\frac{\eta}{G},$$

daraus

$$-\frac{\eta}{G} = \frac{G}{\eta} - \frac{\xi}{f},$$

d. h.

$$\frac{\xi}{fG} - \frac{\eta^2}{G^2} = 1. \quad (3)$$

Dies ist offenbar die Gleichung einer Hyperbel, deren Mittelpunkt der Ausgangspunkt der Koordinaten (ξ, η) ist. Um diese Gleichung auf die Normalform zu bringen, transformieren wir sie auf das Koordinatensystem, dessen Ausgangspunkt gleicherweise der Punkt O ist, dessen Achsen X und Y mit den Achsen Ξ und H den Winkel φ bilden. Sind die Koordinaten des Punktes I im Ebenensystem $X O Y$ x und y , dann ergibt sich nach Fig. 2:

$$\xi = x \cos \varphi - y \sin \varphi, \quad \eta = x \sin \varphi + y \cos \varphi,$$

daraus

$$\begin{aligned} \xi \eta &= x^2 \sin \varphi \cos \varphi - y^2 \sin \varphi \cos \varphi + xy (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi), \\ \eta^2 &= x^2 \sin^2 \varphi + y^2 \cos^2 \varphi + 2xy \sin \varphi \cos \varphi; \end{aligned}$$

und so folgt nach einigen Kürzungen aus (3):

$$\begin{aligned} \frac{x^2 \sin \varphi}{G} \left(\frac{\cos \varphi}{f} - \frac{\sin \varphi}{G} \right) - \frac{y^2 \cos \varphi}{G} \left(\frac{\sin \varphi}{f} + \frac{\cos \varphi}{G} \right) \\ + \frac{xy}{G} \left(\frac{\cos 2\varphi}{f} - \frac{\sin 2\varphi}{G} \right) = 1. \end{aligned}$$

Ist der Koeffizient von $\frac{xy}{G}$ Null: $\frac{\cos 2\varphi}{f} - \frac{\sin 2\varphi}{G} = 0$, d. h. $\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{G}{f}$,

dann erhält man die Gleichung

$$x^2 \left(\frac{\sin \varphi \cos \varphi}{fG} - \frac{\sin^2 \varphi}{G^2} \right) - y^2 \left(\frac{\sin \varphi \cos \varphi}{fG} + \frac{\cos^2 \varphi}{G^2} \right) = 1,$$

die der sogenannten Normalgleichung von der Form $\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1$ der Hyperbel entspricht. Fig. 2 deutet diese Kurve an.

Goniometrische Tabelle.

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2 \varphi &= \frac{G}{f}, & \cos 2 \varphi &= \frac{f}{\sqrt{f^2 + G^2}}, & \sin 2 \varphi &= \frac{G}{\sqrt{f^2 + G^2}} \\ \frac{1}{2} \cdot \sin 2 \varphi &= \sin \varphi \cos \varphi = \frac{G}{2 \sqrt{f^2 + G^2}} \\ \cos^2 \varphi &= \frac{1 + \cos 2 \varphi}{2}, & \sin^2 \varphi &= \frac{1 - \cos 2 \varphi}{2}. \end{aligned}$$

Die Berechnung der Halbachsen a und b .

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^2} &= \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{f G} - \frac{\sin^2 \varphi}{G^2} = \frac{1}{2 f \sqrt{f^2 + G^2}} - \frac{1}{2 G^2} \left(1 - \frac{f}{\sqrt{f^2 + G^2}} \right); \\ \text{d. h. nach Kürzungen:} \\ &= \frac{1}{2 f G^2} (\sqrt{f^2 + G^2} - f); \\ \frac{1}{b^2} &= \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{f G} + \frac{\cos^2 \varphi}{G^2} = \frac{1}{2 f \sqrt{f^2 + G^2}} + \frac{1}{2 G^2} \left(1 + \frac{f}{\sqrt{f^2 + G^2}} \right) \\ &= \frac{1}{2 f G^2} (\sqrt{f^2 + G^2} + f). \end{aligned}$$

Die Gleichung der Hyperbel ist demgemäß:

$$x^2(\sqrt{f^2 + G^2} - f) - y^2(\sqrt{f^2 + G^2} + f) = 2 f G^2.$$

Die Figuren für Zerstreuungslinsen.

Bewegliches Objekt, feste Linse:

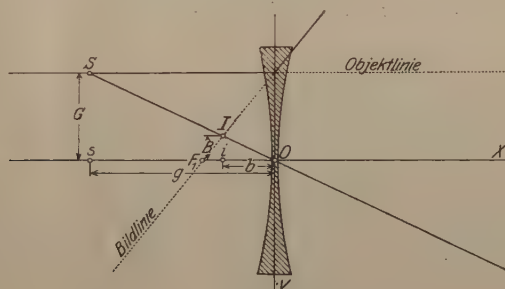


Fig. 3.

Die Gleichung der Geraden $\overline{F_1 I}$ (der Bildlinie), wenn die Koordinaten des I $x = -b$; $y = -B$ sind:

$$-y = G \cdot \frac{f+x}{f},$$

da hier die Newtonsche Formel $\frac{1}{g} - \frac{1}{b} = -\frac{1}{f}$ ist.

Festes Objekt, bewegliche Linse:

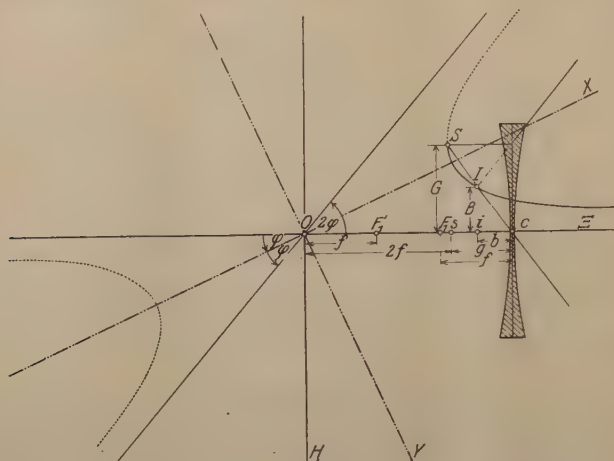


Fig. 4.

Die Gleichung der Kurve:

$$-\frac{\xi \eta}{f G} - \frac{\eta^2}{G^2} = 1;$$

$$x^2(\sqrt{f^2 + G^2} - f) - y^2(\sqrt{f^2 + G^2} + f) = 2f G^2.$$

Der hier neu ausgedrückte optische Satz kann folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden: die Bildserie eines leuchtenden Punktes in fester Lage, die von einer längs ihrer optischen Achse beweglichen Linse entworfen wird, stellt eine Hyperbel dar.

Es ist aber zu bemerken, daß die Gestalt der Bildlinie nicht absoluten, sondern relativen Charakters ist, d. h. es wird die Form der Bildlinie von der Wahl des Koordinatensystems abhängen, das der Beobachtung zugrunde gelegt wird. Und zwar: in allen jenen Fällen, wo die relative Geschwindigkeit zwischen Objekt und Linse von $+1$ abweicht, d. h. der Bildpunkt dem Objekte und der Linse gegenüber eine gewisse Geschwindigkeit hat, wird die Bildlinie in dem mit der Linse verbundenen Koordinatensystem immer zu einer Geraden, in der zum Objekte verbundenen aber in jedem Falle zu einer Hyperbel. Gerade und Hyperbel stellen also verschiedene Koordinatenbeobachtungen einer und derselben optischen Erscheinung, der Bildpunktbewegung, dar.

Anwendung der Radiometertheorie von E. Einstein auf die Westphalschen Radiometermessungen.

Von G. Hettner in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1923.)

Von Edith Einstein¹⁾ ist kürzlich eine bei beliebigem Gasdruck²⁾ gültige Theorie der Radiometerwirkung aufgestellt worden. Die Verfasserin erblickt die Ursache der Radiometerkräfte in einer Anisotropie des Drucktensors des Gases, die durch den im Gase fließenden Wärmestrom hervorgerufen wird. Ihre Berechnung führt zu dem Ergebnis, daß die Normalkomponente des Drucktensors in der Richtung des Wärmestromes φ in einem Gase vom Molekulargewicht M , der Dichte ρ und der Temperatur T um den Betrag

$$\frac{9}{25} \frac{M^2 \varphi^2}{\rho R^2 T^2} \quad (1)$$

(R = absolute Gaskonstante) größer, die zum Wärmestrom senkrechten Komponenten um denselben Betrag kleiner sind, als der Druck des Gases in einem Gebiet räumlich konstanter Temperatur.

Eine vollständige und genaue Prüfung dieses Ergebnisses ist, wie die Verfasserin bemerkt, an den bisher ausgeführten Messungen nicht möglich, weil sich aus ihnen der Temperaturgradient im Gase und damit die Größe des Wärmestromes nicht genau entnehmen läßt. Indessen kann man, wie im folgenden gezeigt werden soll, wenigstens annäherungsweise die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der Radiometerkraft vom Gasdruck an den Messungen von W. H. Westphal³⁾ prüfen.

Westphal bestimmte den Radiometereffekt für einige Gase und verschiedene Radiometerkonstruktionen in einem weiten Druckbereich. Er fand, daß der Effekt sowohl für große wie für kleine Drucke verschwindet, und ein Maximum besitzt, dessen Lage ein wenig von der Natur des Gases, vor allem aber von den Dimensionen des Radiometers abhängt. Ist R der Radiometerausschlag beim Drucke p , R_0 der maximale Ausschlag beim Drucke p_0 , so ergab sich weiter, daß die „Radiometerfunktion“, die R/R_0 durch die Größe

$$x = \ln \frac{p}{p_0}$$

¹⁾ Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.

²⁾ Abgesehen von ganz tiefen Drucken, bei denen die freie Weglänge die Größenordnung der Gefäßdimensionen erreicht.

³⁾ ZS. f. Phys. **1**, 92 und 431, 1920; **4**, 221, 1921. Vgl. auch W. Gerlach und H. Albach, ZS. f. Phys. **14**, 285, 1923.

ausdrückt, innerhalb der Versuchsfehler symmetrisch ist in bezug auf ihr Maximum bei $x = 0$ und nicht von der Natur des Gases und nur wenig von der Radiometerkonstruktion abhängt.

Eine strenge theoretische Behandlung des Radiometers in den von Westphal und seinen Vorgängern benutzten Formen wird erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht durch die Undefiniertheit der zur Absorption der auffallenden Strahlung verwendeten Rußschicht. Eine Rußschicht ist nach J. Stark¹⁾ eine mit nur etwa zwei Volumprozenten Kohlenstoff erfüllte Gasschicht. Die optischen und thermischen Konstanten einer solchen Schicht sind ganz unbestimmt; außerdem geht in ihr bei Bestrahlung ein komplizierter Austausch von Wärme durch Leitung im Gas und im Kohlenstoff, sowie durch Strahlung vor sich, der sich theoretisch wohl nicht erfassen läßt. Bei der Anwendung der E. Einsteinschen Theorie sind wir also auf vereinfachende Annahmen angewiesen. Trotzdem ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messungen; im besonderen findet also auch die erwähnte zunächst höchst merkwürdige Symmetrie der Radiometerfunktion ihre theoretische Deutung.

Wir betrachten zunächst das Flügelradiometer, und führen sogleich folgende Vereinfachung ein. Die auf die eine Seite des Flügels auffallende Strahlungsenergie werde in einer gegen die Flügelstärke dünnen Oberflächenschicht absorbiert, und ebenso werde der wiederausgestrahlte Teil dieser Energie nur von dünnen Oberflächenschichten auf beiden Seiten des Flügels emittiert. Bei den von Westphal meist benutzten dicken Rußschichten wird diese Annahme ein angenähert richtiges Resultat ergeben, zumal es uns nur auf die Druckabhängigkeit der Radiometerkraft, nicht auf ihren Absolutwert ankommt. Die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Temperaturerhöhungen der beiden Seiten des Flügels seien t_1 und t_2 . Diese sind höchstens von der Größenordnung von 1° , und daher ist die von den Oberflächenschichten durch Strahlung, ebenso wie die durch Leitung abgegebene Wärme proportional t_1 und t_2 . Die Rußschicht war bei einem Teil der von Westphal benutzten Radiometer auf einer Glimmerplatte aufgetragen. In diesem Falle ist das Strahlungsvermögen beider Seiten des Flügels bei Zimmertemperatur etwa gleich, nämlich ungefähr gleich demjenigen des schwarzen Körpers²⁾. Bei

¹⁾ Wied. Ann. 62, 353, 1897.

²⁾ Glimmer besitzt zwar in dem in Betracht kommenden Spektralintervall einen Streifen metallischer Reflexion, der aber sehr schmal und niedrig ist und daher die Gesamtemission nicht wesentlich herabsetzen kann.

den teilweise als Unterlage verwendeten Metallfolien dagegen ist das Strahlungsvermögen der nicht beruhten Seite viel geringer. Die Radiometer mit Metallflügel zeigten aber genau dasselbe Verhalten wie diejenigen mit Glimmerflügel. Der bei einem Teil der Radiometer vorhandene Unterschied im Strahlungsvermögen beider Seiten ist also nicht wesentlich für das Ergebnis, und wir setzen daher, um die Rechnung nicht zu komplizieren, das Strahlungsvermögen beider Seiten einander gleich, nämlich gleich S für 1° Temperaturerhöhung und 1 cm^2 Oberfläche. Die von den beiden Seiten pro Grad Temperaturerhöhung und Quadratcentimeter abgeleitete Wärme setzen wir ebenfalls einander gleich, nämlich gleich Q , indem wir den bei ganz tiefen Drucken durch die etwa vorhandene Verschiedenheit der Akkommodationskoeffizienten auftretenden Unterschied vernachlässigen. Ist ferner $L(t_1 - t_2)$ die pro Quadratcentimeter von der einen Seite zur anderen geleitete Wärme und U die von 1 cm^2 absorbierte auffallende Strahlungsenergie, so ist im stationären Zustand

$$U - (S + Q)t_1 = L(t_1 - t_2) = (S + Q)t_2. \quad (2)$$

Hierin ist, wie sich aus den Zahlenwerten ergibt,

$$S \ll L \quad \text{und} \quad Q \ll L, \quad (3)$$

auch dann noch, wenn das Leitvermögen der Rußschicht nur von der Größenordnung des gewöhnlichen Leitvermögens des Gases angenommen wird. Aus (2) und (3) folgt

$$t_1^2 - t_2^2 = \frac{U^2}{2L(S+Q)}. \quad (4)$$

Sind

$$\varphi_1 = Qt_1 \quad \text{und} \quad \varphi_2 = Qt_2$$

die von den Seiten des Flügels ausgehenden Wärmeströme¹⁾, so ergibt sich die Radiometerkraft pro Quadratcentimeter aus dem Ausdruck (1) als Differenz der auf die Vorder- und Rückseite ausgeübten Kräfte

$$R = \frac{9}{25} \frac{M^2}{\rho R^2 T^2} (\varphi_1^2 - \varphi_2^2) = \frac{9}{25} \frac{M^2}{\rho R^2 T^2} Q^2 (t_1^2 - t_2^2)$$

oder nach (4)

$$R = \frac{9}{25} \frac{M^2}{\rho R^2 T^2} \frac{U^2 Q^2}{2L(S+Q)}. \quad (5)$$

Ersetzt man die Dichte ρ durch den ihr proportionalen Druck p , so erhält man unter Fortlassung aller vom Druck unabhängigen Größen

$$\frac{1}{R} \sim \frac{p(S+Q)}{Q^2} = \frac{p}{Q} \left(1 + \frac{S}{Q}\right). \quad (6)$$

¹⁾ Bei mehratomigen Gasen wäre hier noch ein Faktor hinzuzufügen, weil φ in (1) nur denjenigen Teil des Wärmestromes bedeutet, der von der Translationsenergie der Moleküle herrührt. Dieser Faktor fällt aber schon in (6) wieder heraus, weil er nicht vom Druck abhängt.

Wir brauchen nun Q als Funktion von p . Für große p nähert sich Q einem Grenzwert Q_∞ , für kleine p ist

$$Q = a \varepsilon p,$$

wo ε das molekulare Leitvermögen, a der Akkommodationskoeffizient ist. Wir setzen nun für beliebige Drucke

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_\infty} + \frac{1}{a \varepsilon p}. \quad (7)$$

Eine Gleichung, die man auf die Form (7) bringen kann, ist von M. Smoluchowski¹⁾ für den Fall der Wärmeleitung zwischen koxialen Zylindern abgeleitet worden, allerdings auf Grund sehr vereinfachender Annahmen. Sie ist für diesen Fall in vorzüglicher Übereinstimmung mit seinen eigenen Messungen, und namentlich mit denen von M. Knudsen²⁾. (7) ist also nicht nur eine sehr plausible Interpolationsformel, sondern bis zu einem gewissen Grade durch die Erfahrung bestätigt.

Setzt man (7) in (6) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{R} \sim \left(\frac{p}{Q_\infty} + \frac{1}{a \varepsilon} \right) \left(1 + \frac{S}{Q_\infty} + \frac{S}{a \varepsilon p} \right) \sim A p + B + \frac{C}{p}, \quad (8)$$

worin

$$A = \frac{1}{Q_\infty} \left(1 + \frac{S}{Q_\infty} \right), \quad B = \frac{1}{a \varepsilon} \left(1 + \frac{2S}{Q_\infty} \right), \quad C = \frac{S}{a^2 \varepsilon^2}. \quad (9)$$

Aus (8) erkennt man, daß R ein Maximum R_0 erreicht, bei dem Druck

$$p_0 = \sqrt{\frac{C}{A}} = \frac{Q_\infty}{a \varepsilon} \sqrt{\frac{S}{S + Q_\infty}}. \quad (10)$$

Führt man p_0 in (8) ein und setzt

$$\frac{B}{\sqrt{AC}} = 2c, \quad (11)$$

so wird

$$\frac{1}{R} \sim \sqrt{AC} \left(\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p} + 2c \right), \quad \frac{1}{R_0} \sim 2\sqrt{AC} (1 + c),$$

also

$$\frac{R}{R_0} = \frac{2(1+c)}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p} + 2c}. \quad (12)$$

Führt man nun an Stelle des Druckes p die Größe

$$x = \ln \frac{p}{p_0}$$

¹⁾ Wied. Ann. **64**, 101, 1898.

²⁾ Vgl. M. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **35**, 985 und 986, 1911.

als unabhängige Variable ein, so wird die Radiometerfunktion

$$\frac{R}{R_0} = \frac{2(1+c)}{e^x + e^{-x} + 2c} = \frac{c+1}{c + \coth x}. \quad (13)$$

Sie ist in der Tat symmetrisch in bezug auf ihr Maximum bei $x = 0$.

Die Berechnung der in der Radiometerfunktion (13) auftretenden individuellen Konstanten c , sowie des zum Maximum gehörenden Druckes p_0 gestaltet sich am einfachsten, wenn man

$$\frac{S}{Q_\infty} = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

setzt. Dann wird nämlich, wie man aus (9) bis (11) erkennt,

$$2c = \sin \alpha + \frac{1}{\sin \alpha}, \quad p_0 = \frac{Q_\infty}{a\varepsilon} \sin \alpha. \quad (14)$$

Das Strahlungsvermögen S ergibt sich aus der Stefan-Boltzmannschen Konstante zu

$$S = 140 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cal}}{\text{grad cm}^2}.$$

Die bei großem Druck abgeleitete Wärme Q_∞ ist der gewöhnlichen Leitfähigkeit k des Gases proportional. Zur Berechnung des Proportionalitätsfaktors nehmen wir die Dimensionen des Radiometergefäßes als groß gegen die Dimensionen des Flügels an. Dann ist Q_∞ die Wärmemenge, die von der Flächeneinheit eines Rechteckes in ein unendlich ausgedehntes Medium abgeleitet wird, bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen dem Rechteck und dem Unendlichen. Diesen Wert kann man aus dem bekannten elektrischen Ausbreitungswiderstand¹⁾ für ein Rechteck berechnen, da ja im stationären Fall die thermischen und elektrischen Stromlinien dieselben sind. Man findet für die von Westphal meist benutzten Flügel von $1,8 \cdot 0,7 \text{ cm}^2$

$$Q_\infty = 2,53 k. \quad (15)$$

In der Tabelle 1 sind nun für die vier von Westphal hauptsächlich untersuchten Gase die Werte von k , ε und a , sowie die nach (14) und (15) daraus berechneten Werte von c und p_0 zusammengestellt. Die Werte für das molekulare Leitvermögen sind nach der Formel von B. Baule²⁾ berechnet, die in den an der Erfahrung prüfbareren Fällen (H_2 , O_2 , CO_2) richtige Werte liefert. Für die Akkommodationskoeffizienten a sind mangels anderer Messungen die von Knudsen³⁾ für stark platinisiertes Platin bestimmten Werte eingesetzt.

¹⁾ Vgl. z. B. Winkelmann, Handb. d. Phys. III, 1, S. 202.

²⁾ Ann. d. Phys. **44**, 172, 1914.

³⁾ Ann. d. Phys. **43**, 34, 646, 1911.

Tabelle 1. Flügelradiometer.

Gas	$k \cdot 10^6$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	c	p_0	p_0	p_0
	cal	cal			Dyn/cm ²	mm Hg	mm Hg
				ber.	ber.	ber.	beob.
H ₂	387	11,1	0,71	1,59	44	0,033	0,023
Luft	57	2,93	0,96 ¹⁾	1,06	36	0,028	0,022
CO ₂	34	3,15	0,98	1,03	22	0,017	0,016
A	39	1,66	1 ¹⁾	1,04	46	0,034	0,025

Neben den berechneten Werten von p_0 stehen die von Westphal beobachteten. Man erkennt, daß die berechneten die richtige Größenordnung haben; sie sind im Durchschnitt etwa 25 Proz. höher als die beobachteten Werte. Das ist bei dem approximativen Charakter unserer Betrachtungen wohl ein sehr befriedigendes Ergebnis. Ordnet man die Gase nach der Größe der p_0 -Werte, so erhält man bei den beobachteten und berechneten Werten dieselbe Reihenfolge.

Der Verlauf der Radiometerfunktion wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Es zeigt sich außer der schon aus der Formel ersichtlichen Symmetrie eine gute Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Kurve in einem weiten Druckbereich. Streng genommen ergibt sich die Radiometerfunktion für verschiedene Gase etwas verschieden, weil in sie die Konstante c eingeht. Da c jedoch wenig variiert und außerdem sowohl im Zähler wie im Nenner additiv auftritt, sind die Unterschiede im Verlauf der Radiometerfunktion ganz geringfügig, und in der Tat hat Westphal keine außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Unterschiede gefunden. Die berechnete Kurve gilt für Luft, deren c -Wert von dem für alle Gase genommenen Mittelwert nicht sehr abweicht. Die beobachtete Kurve stellt die von Westphal selbst angegebenen Mittelwerte für alle seine Messungen mit dem Flügelradiometer dar.

Wir betrachten schließlich noch das von Westphal erfundene Quarzfadenradiometer, für das die Messungen einen ganz ähnlichen Verlauf der Radiometerfunktion, aber eine Lage des Maximums bei weit höheren Drucken ergeben haben. Der kreisförmige Querschnitt des Fadens macht eine genaue Berechnung der Radiometerkraft komplizierter. Da aber wieder wegen der Berührung völlige Strenge doch nicht zu erzielen ist, wird es bei einem ersten theoretischen Deutungsversuch erlaubt sein, unsere für den rechteckigen Querschnitt ein-

¹⁾ Da für Luft und für Argon keine Messungen des Akkommodationskoeffizienten vorliegen, ist für Luft der für Sauerstoff gültige Wert, für Argon der Wert 1 eingesetzt.

geführten Annahmen und Betrachtungen auch hier anzuwenden. Dann bleiben also unsere Formeln (12) und (13) für die Radiometerfunktion bestehen. Dagegen wird die Formel (15) für die bei großem Druck abgeleitete Wärme Q_∞ eine andere. Betrachten wir Quarzfaden und Radiometergefäß als koaxiale Zylinder von den Radien r und r_1 , so wird bekanntlich

$$Q_\infty = \frac{k}{r \ln \frac{r_1}{r}}. \quad (16)$$

Wie man durch Einsetzen der Zahlenwerte erkennt, ist jetzt

$$Q_\infty \gg S,$$

wodurch sich unsere Formeln vereinfachen. Aus (9) bis (11) folgt nämlich

$$2c = \sqrt{\frac{Q_\infty}{S}}, \quad p_0 = \frac{\sqrt{S Q_\infty}}{a \varepsilon}. \quad (17)$$

Die hiernach berechneten Werte von c und p_0 , sowie die beobachteten Werte von p_0 sind für die drei untersuchten Gase in Tabelle 2

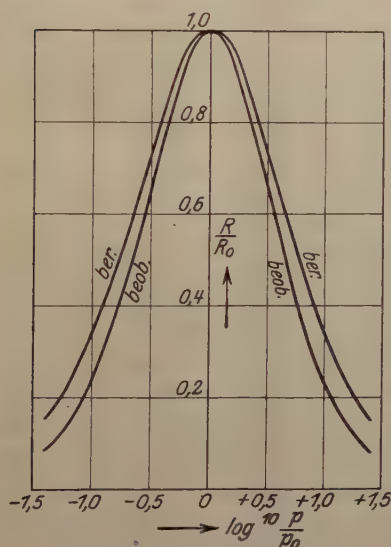


Fig. 1. Flügelradiometer.

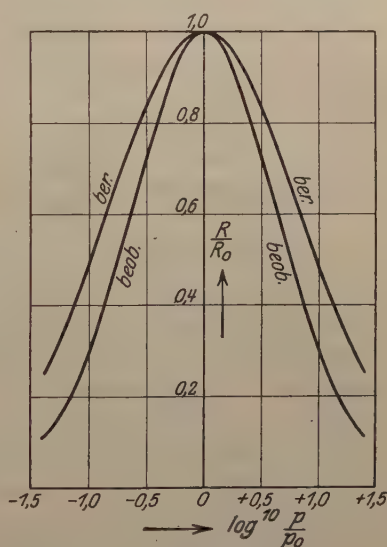


Fig. 2. Quarzfadenradiometer.

zusammengestellt. Für r_1 ist der Abstand des Fadens von der Gefäßwand eingesetzt.

Man erkennt, daß zwar alle berechneten p_0 -Werte die richtige Größenordnung haben, daß sie aber nur für die Messungen mit großem Fadenabstand r_1 einigermaßen richtig sind, bei kleinem r_1 dagegen

Tabelle 2. Quarzfadenradiometer.

Gas	$r \cdot 10^3$	r_1	c	p_0	p_0	p_0
	cm	cm	ber.	Dyn/cm ² ber.	mm Hg ber.	mm Hg beob.
H ₂	1,25	0,4	8,5	360	0,27	0,98
Luft	1,25	0,4	3,8	374	0,28	0,93—0,99
„	3,75	0,4	2,4	238	0,18	0,29—0,33
„	2,5	1,5	2,5	251	0,19	0,132
„	1,65	1,0	3,1	310	0,23	0,288
CO ₂	1,25	0,4	2,9	262	0,20	0,725

erheblich zu klein sind. Offenbar ist die Zylinderform bei kleinen Werten von r_1 keine hinreichende Näherung für die Gestalt des Gefäßes.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Radiometerfunktion. Die berechnete Kurve ist wieder die für Luft gültige, die beobachtete stellt die Mittelwerte aus allen Beobachtungen dar, da sich auch hier für verschiedene Gase keine außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Abweichungen zeigten. Sowohl die experimentelle wie die theoretische Kurve sind hier flacher als beim Flügelradiometer. Der Unterschied ist aber bei den theoretischen Kurven größer als bei den experimentellen, wodurch die Übereinstimmung hier nicht so gut ist. Dies ist nicht zu verwundern, da ja die Voraussetzungen unserer Rechnung beim Quarzfadenradiometer nur eine rohe Annäherung bedeuten.

Zusammenfassung. Die Radiometertheorie von Edith Einstein wird auf die Westphalschen Versuche mit Flügel- und Quarzfadenradiometern angewendet. Die Undefiniertheit der zur Strahlungsabsorption nötigen Rußschichten zwingt zu einer angenäherten Behandlung. Es ergibt sich die von Westphal beobachtete völlige Symmetrie der Radiometerfunktion und auch eine befriedigende Übereinstimmung in ihrem sonstigen Verlauf. Für den Druck, bei dem das Maximum der Radiometerwirkung eintritt, erhält man die richtige Größenordnung.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1923.

Kombinationsbeziehungen und Terme im Bandenspektrum des Heliums.

Von **A. Kratzer** in Münster i. W.

(Eingegangen am 6. Juni 1923.)

In einer Arbeit in den *Proceedings of the Royal Society*¹⁾ hat W. E. Curtis Messungen im Bandenspektrum des Heliums veröffentlicht. Er teilte darin von drei Banden bei 6400, 4546 und 5730 Å die Wellenlängen mit und konnte zeigen, daß die angegebenen Wellenzahlen sich bei den ersten beiden Banden in einen positiven, Nullzweig und zwei negative Zweige ordnen lassen, während bei der Bande 5730 sämtliche Zweige doppelt vorhanden sind. Außerdem unterscheiden sich die Banden noch dadurch, daß 6400 und 4546 nach Rot, 5730 nach Violett abschattiert ist. Auf Grund unserer Vorstellungen über die Emission der Bandenspektren sind nun zwischen den verschiedenen Zweigen typische Kombinationsbeziehungen zu erwarten. Curtis prüfte diese an seinem Material nach und fand sie nicht bestätigt, im Einklang mit unseren Erfahrungen beim Wasserdampfspektrum. Wir wollen hier zunächst zeigen, daß sich trotzdem solche Kombinationsrelationen herstellen lassen, und dann diese zur Termberechnung benutzen.

Tabelle 1. He 6400 Å.

m	$R(m)$	$Q(m)$	$P'(m)$	$P(m)$
1	15 666,68	15 623,77	15 594,39	—
2	94,21	22,50	64,51	15 581,92
3	720,88	20,64	34,09	52,38
4	46,44	17,79	03,23	22,75
5	70,86	14,04	472,08	492,96
6	93,93	09,43	40,73	62,89
7	—	03,99	—	32,31
8	—	597,58	—	—

§ 1. Die Kombinationsbeziehungen bei He 6400 und 4546 Å. Wie bereits bemerkt, gibt Curtis bei diesen beiden Banden vier Zweige an, die er mit R , Q , P , P' bezeichnet. In den Tabellen 1 und 2 geben wir die Wellenzahlen nach Curtis mit abgeänderter Numerierung wieder und bemerken, daß der P -Zweig wesentlich schwächer als die anderen ist. Die Begründung dafür, daß Curtis

¹⁾ Proc. of Roy. Soc. (A) 101, 38, 1922.

Tabelle 2. He 4546 Å.

m	$R(m)$	$Q(m)$	$P'(m)$	$P(m)$
1	22 084,15	21 992,21	21 963,20	—
2	60,54	90,20	32,35	—
3	85,15	86,75	00,56	—
4	108,34	82,00	867,63	21 903,2
5	29,38	75,90	33,92	873,42
6	48,79	67,96	799,55	42,86
7	—	58,80	64,04	10,25
8	—	47,56	27,79	777,19
9	—	—	—	43,10

Tabelle 3.

m	$R(m-1) - \zeta(m)$		$Q(m) - P'(m)$	
	6400	4546	6400	4546
1	—	—	29,38	29,01
2	44,18	43,95	57,99	57,85
3	73,57	73,79	86,55	86,19
4	103,09	103,15	114,56	114,37
5	132,40	132,44	141,96	141,98
6	161,43	161,42	168,70	168,41
7	189,94	189,99	—	194,76
8	—	—	—	219,77

trotzdem R , Q und P einander zuordnen möchte, liegt darin, daß bei seiner Darstellung R , Q , P einen gemeinsamen Ausgangspunkt zu haben scheinen, während P' eine Sonderstellung zukommt. In der Tabelle 3 haben wir die Differenzen

$$R(m-1) - Q(m) \quad (1)$$

sowie

$$Q(m) - P'(m) \quad (2)$$

für beide Banden gebildet und die entsprechenden Werte nebeneinandergestellt. Der Vergleich zeigt, daß die hier berechneten Größen bei beiden Banden innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind. Wir müssen daraus schließen, daß die Banden 6400 und 4546 einen Term gemeinsam haben. Sie gehören notwendig zum gleichen Anfangs- oder Endzustand der Heliummolekel und unsere Differenzen (1) und (2) dürfen nur Terme dieses gemeinsamen Zustandes enthalten. Wir nehmen für das Folgende zunächst willkürlich an, der gemeinsame Zustand sei der Endzustand. Dann können wir in voller Allgemeinheit ansetzen:

$$6400 \text{ Å: } \left. \begin{aligned} R(m-1) &= X(m) - f'_1(m), \\ Q(m) &= X(m) - f'_2(m), \\ P'(m) &= X(m) - f'_3(m). \end{aligned} \right\} \quad (3a)$$

Für unsere Differenzen liefert dieser Ansatz:

$$R(m-1) - Q(m) = f'_2(m) - f'_1(m), \quad (1a)$$

$$Q(m) - P'(m) = f'_3(m) - f'_2(m). \quad (2a)$$

Wir mußten dabei in allen drei Zweigen für den Anfangsterm denselben Wert einsetzen, da er nur dann in der Differenz herausfällt. Ebenso setzen wir bei

$$\begin{aligned} 45\ 6\ \text{\AA}: \quad R(m-1) &= Y(m) - f'_1(m), \\ Q(m) &= Y(m) - f'_2(m), \\ P'(m) &= Y(m) - f'_3(m). \end{aligned} \quad (3b)$$

In gleicher Weise kommt

$$R(m-1) - Q(m) = f'_2(m) - f'_1(m), \quad (1b)$$

$$Q(m) - P'(m) = f'_3(m) - f'_2(m). \quad (2b)$$

Wir sehen, daß unser Ansatz den empirischen Kombinationsbeziehungen genügt.

Unser nächstes Ziel soll nun sein, zu entscheiden, ob wir notwendig als gemeinsamen Term den Endzustand wählen mußten, und ferner Beziehungen zwischen den Termen f'_1, f'_2, f'_3 aufzudecken. Aus den Zahlenwerten der Tabelle 3 lesen wir zunächst ab, daß die Darstellung in erster Näherung gilt:

$$R(m-1) - Q(m) = (m - \frac{1}{2}) \cdot 29,3, \quad (4)$$

$$Q(m) - P'(m) = m \cdot 29,3. \quad (5)$$

Hier ist zu bemerken, daß die Numerierung natürlich nicht festliegt, so daß sie sich um einige Einheiten verschieben kann; dagegen ist die relative Beziehung zwischen (4) und (5) eindeutig, da $Q(m)$ in beide Ausdrücke eingeht. Die Größen (4) und (5) müssen nun die Differenzen zweier Terme sein. Auf Grund theoretischer Überlegungen¹⁾ wissen wir, daß das wesentliche Glied eines Bandenterms für zweiatomige Moleküle immer die Form hat:

$$f(m) = B \cdot (\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varepsilon)^2 + \dots, \quad (6)$$

die sich für nicht ganz kleine m in erster Näherung reduziert auf

$$f(m) = B(m - \varepsilon)^2 + \dots \quad (6a)$$

Wir machen jetzt die plausible Annahme, die durch die nachfolgende Rechnung bestätigt wird, daß in f'_1, f'_2, f'_3 die Konstante B wenigstens ungefähr den gleichen Wert hat. Dann gilt

$$\begin{aligned} f'_2(m) - f'_1(m) &= B[(m - \varepsilon_2)^2 - (m - \varepsilon_1)^2] + \dots \\ &= (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot 2B \left(m - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

¹⁾ H. A. Kramers und W. Pauli, ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923. A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

Eine entsprechende Formel erhalten wir für die Differenz $f'_3(m) - f'_2(m)$. Benutzen wir nun die empirischen Beziehungen (4) und (5), so kommt:

$$(m - \frac{1}{2}) \cdot 29,3 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot 2 B \cdot \left(m - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}\right), \quad (8)$$

$$m \cdot 29,3 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \cdot 2 B \cdot \left(m - \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2}\right). \quad (9)$$

Aus diesen Beziehungen lesen wir ab:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= 1 \\ \varepsilon_2 + \varepsilon_3 &= 0 \\ \varepsilon_1 - \varepsilon_2 &= \varepsilon_3 - \varepsilon_2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{3}{4}, \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{4}, \\ \varepsilon_3 &= -\frac{1}{4}. \end{aligned} \quad B = 29,3,$$

Die Terme werden also in erster Näherung:

$$f'_1(m) = B(m - \frac{3}{4})^2 + \dots = B(m - 1 + \frac{1}{4})^2 + \dots = f_1(m - 1),$$

$$f'_2(m) = B(m - \frac{1}{4})^2 + \dots = f_2(m),$$

$$f'_3(m) = B(m + \frac{1}{4})^2 + \dots = f_1(m).$$

Wir bekommen so als vorläufige Darstellung an Stelle von (3):

$$\left. \begin{aligned} R^k(m-1) &= F^k(m) - f_1(m-1) + v', \\ Q^k(m) &= F^k(m) - f_2(m) + v', \\ P^k(m) &= F^k(m) - f_1(m) + v', \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

wo

$$\begin{aligned} f_1(m) &= B(m + \varepsilon)^2 + \dots, & \varepsilon &\sim \frac{1}{4}, \\ f_2(m) &= B(m - \varepsilon)^2 + \dots, & B &\sim 29,3. \end{aligned}$$

Hätten wir bei (3) einen gemeinsamen Anfangszustand für beide Banden angenommen, so hätte die analoge Rechnung bei B zu einem negativen Vorzeichen geführt, was mit der Bedeutung von B nicht verträglich ist.

Wir gehen nun dazu über, den Anfangsterm $F^k(m)$ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bilden wir nach (10):

$$R^k(m) - P^k(m) = F^k(m+1) - F^k(m) = \Delta F^k(m). \quad (11)$$

Die Zahlenwerte haben wir für beide Banden in der Tabelle 4 berechnet.

Tabelle 4.

m	$\Delta F(m)$	
	6400	4546
1	72,29	70,95
2	29,70	128,19
3	86,79	184,59
4	243,21	240,71
5	298,78	295,46
6	353,20	349,24

Nach (6) und (6a) ist theoretisch für $\Delta F(m)$ zu erwarten:

$$\begin{aligned} F(m+1) - F(m) &= B[(m - \varepsilon + 1)^2 - (m - \varepsilon)^2] + \dots \\ &= 2mB + B(1 - 2\varepsilon) + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Aus den Zahlenreihen der Tabelle liest man ab, daß für $\Delta F(m)$ angenähert die empirische Darstellung gilt:

$$6400 \text{ Å: } \Delta F(m) = 57,7m + 14,6 + \dots,$$

$$4546 \text{ Å: } \Delta F(m) = 57,0m + 14,0 + \dots$$

Der Vergleich mit (12) gibt:

$$6400 \text{ Å: } B \cong 28,85, \quad \varepsilon \cong \frac{1}{4},$$

$$4546 \text{ Å: } B \cong 25,5, \quad \varepsilon \cong \frac{1}{4}.$$

Die Zahlenwerte sind dabei nur ungefähr festgelegt, insbesondere ist der rationale Wert $\frac{1}{4}$ nicht gesichert. Eine genauere Bestimmung würde bei den wenigen Daten doch kein einwandfreies Ergebnis liefern, weshalb wir darauf so lange verzichten, bis weiteres Material, das die von Curtis nicht eingereihten und auch nicht mitgeteilten Linien der Bande mit heranzieht, eine sichere Berechnung gestattet. Der P -Zweig muß nun offenbar zu einem anderen Anfangsterm gehören, der sich möglicherweise zu dem von uns bestimmten Term $F(m)$ ebenso verhält, wie die Terme $f_1(m)$ und $f_2(m)$ zueinander. Wir wollen diese Frage später nochmals behandeln und uns jetzt der Bande 5730 zuwenden, wo die Verhältnisse sich sehr übersichtlich gestalten werden.

§ 2. Die Kombinationsgesetze bei der Bande 5730 Å. Wir geben zunächst in der Tabelle 5 die Wellenzahlen der Bande nach Curtis.

Tabelle 5. He 5730 Å.

m	$R(m)$	$R'(m)$	$Q_1(m)$	$Q_2(m)$	$P(m)$	$P'(m)$
1	17 483,47	17 467,30	?	17 437,94	—	—
2	517,03	99,38	17 439,36	41,31	17 393,96	17 381,38
3	52,44	532,44	43,38	46,00	67,74	56,86
4	89,67	65,92	49,41	51,50	42,91	34,94
5	628,28	99,20	57,35	57,35	19,23	15,47
6	67,81	631,59	67,30	62,85	296,00	298,37
7	707,23	62,58	77,70	—	72,98	83,16
8	—	91,38	89,10	—	49,72	69,35
9	—	—	—	—	25,81	56,28
10	—	—	—	—	01,12	43,12
11	—	—	—	—	175,46	—

Für diese Bande gelten nun die Kombinationsgesetze:

$$Q_1(m+1) + Q_2(m) = R(m) + P(m+1), \quad (13)$$

$$Q_1(m) + Q_2(m) = R'(m) + P'(m). \quad (14)$$

Man genügt ihnen durch den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} R(m) &= F_1(m+1) - f_1(m) + v', & P'(m) &= F_1(m) - f_1(m) + v', \\ P(m) &= F_2(m-1) - f_2(m) + v', & P'(m) &= F_2(m) - f_2(m) + v', \\ Q_1(m) &= F_1(m) - f_2(m) + v', & Q_2(m) &= F_2(m) - f_1(m) + v'. \end{aligned} \right\} (15)$$

Dieser Ansatz liefert nun folgende Beziehungen:

$$R(m) - Q_2(m) = Q_1(m+1) - P(m+1) = F_1(m+1) - F_2(m), \quad (13a)$$

$$R(m) - Q_1(m+1) = Q_2(m) - P(m+1) = f_2(m+1) - f_1(m). \quad (13b)$$

$$R'(m) - Q_1(m) = Q_2(m) - P'(m) = F_2(m) - F_1(m), \quad (14a)$$

$$R'(m) - Q_2(m) = Q_1(m) - P'(m) = f_1(m) - f_2(m). \quad (14b)$$

$$R(m) - P'(m) = F_1(m+1) - F_1(m) = \Delta F_1(m), \quad (16a)$$

$$R'(m+1) - P(m+1) = F_2(m+1) - F_2(m) = \Delta F_2(m). \quad (16b)$$

$$R(m) - P'(m+1) = f_1(m+1) - f_1(m) = \Delta f_1(m), \quad (17a)$$

$$R'(m) - P(m+1) = f_2(m+1) - f_2(m) = \Delta f_2(m). \quad (17b)$$

Die hier angeschriebenen Differenzen sind in den Tabellen 6 und 7 berechnet. Wir überzeugen uns zunächst von der Gültigkeit der Gleichungen (13a) und (14a), die mit (13) und (14) äquivalent sind. Sodann gehen wir dazu über, die Termberechnung durchzuführen. Zu diesem Zwecke stellen wir eine vorläufige Überlegung an, die ganz analog der ist, die im vorigen Paragraphen zum Ziele führte. Aus der Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß die empirischen Beziehungen gelten:

$$F_2(m) - F_1(m) = m \cdot 30,0 + \dots, \quad (18)$$

$$F_1(m+1) - F_2(m) = (m + \frac{1}{2}) \cdot 30,0 + \dots \quad (19)$$

Mit dem Ansatz

$$F_1(m) = B(m - \varepsilon_1)^2 + \dots,$$

$$F_2(m) = B(m - \varepsilon_2)^2 + \dots$$

kommt:

$$F_2(m) - F_1(m) = 2B(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(m + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \right) + \dots, \quad (18a)$$

$$F_1(m+1) - F_2(m) = 2B(1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1) \left(m + \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \right) + \dots \quad (19a)$$

Der Vergleich von (18), (18a), (19), (19a) zeigt:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0, \quad 2B(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 30.$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0, \quad 2B(1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1) = 30.$$

Die Auflösung der linearen Gleichungen gibt:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{4}, \quad \varepsilon_2 = -\frac{1}{4}, \quad B = 30.$$

Tabelle 6.

m	$F_1(m+1) - F_2(m)$			$F_2(m) - F_1(m)$			$\Delta F_1(m)$	$\Delta F_2(m)$
	$R(m) - Q_2(m)$	$Q_1(m+1) - P(m+1)$	Mittel	$R'(m) - Q_1(m)$	$Q_2(m) - P'(m)$	Mittel		
1	45,53	45,40	45,47	—	—	—	—	105,42
2	75,72	75,64	75,68	60,02	59,93	59,98	135,65	164,70
3	106,44	106,50	106,47	89,06	89,14	89,10	195,58	223,01
4	138,17	133,12	138,15	116,51	116,56	116,54	254,73	279,97
5	170,93	171,30	171,11	141,85	141,88	141,87	312,81	335,59
6	204,96	204,72	204,84	164,29	164,48	164,39	369,44	389,60
7	—	239,88	239,38	184,89	—	184,89	424,07	441,66
8	—	—	—	202,28	—	202,28	—	—

Tabelle 7.

m	$f_2(m+1) - f_1(m)$			$f_1(m) - f_2(m)$			$\Delta f_1(m)$	$\Delta f_2(m)$
	$R(m) - Q_1(m+1)$	$Q_2(m) - P(m+1)$	Mittel	$R'(m) - Q_2(m)$	$Q_1(m) - P'(m)$	Mittel		
1	44,11	43,98	44,05	29,36	—	29,36	102,09	73,54
2	73,65	73,57	73,61	58,07	57,98	58,03	160,17	131,84
3	103,03	103,09	103,06	86,44	86,52	86,48	217,50	189,53
4	132,32	132,27	132,30	114,42	114,47	114,45	274,20	246,69
5	160,98	161,35	161,17	141,85	141,88	141,87	329,91	303,20
6	190,11	189,87	189,99	168,74	168,93	168,83	384,65	358,61
7	218,13	—	218,13	—	194,54	194,54	437,88	412,86
8	—	—	—	—	219,75	219,75	—	465,57

Wir können nun noch eine Kontrollrechnung ausführen, indem wir $\Delta F(m) = F(m+1) - F(m) = B + 2B(m - \varepsilon) + \dots$ berechnen. Mit unseren vorläufigen Zahlenwerten kommt:

$$\begin{aligned}\Delta F_1(m) &= 2Bm + B(1 - 2\varepsilon_1) = 60 \cdot m + 15 + \dots, \\ \Delta F_2(m) &= 2Bm + B(1 - 2\varepsilon_2) = 60 \cdot m + 45 + \dots\end{aligned}$$

Der Vergleich mit Tabelle 6 zeigt hinreichende Übereinstimmung. Dieselben Überlegungen führen mit Hilfe der Zahlenwerte von Tabelle 7 zu dem vorläufigen Ergebnis, daß

$$\left. \begin{aligned}f_1(m) &= b(m + \tfrac{1}{4})^2 + \dots \\ f_2(m) &= b(m + \tfrac{1}{4})^2 - \dots\end{aligned} \right\} b = 29,3$$

ist. Nach diesen vorläufigen Feststellungen können wir nun den Versuch machen, eine genauere Berechnung der Konstanten auszuführen. Als theoretische Formel wurde früher¹⁾ beim Fehlen einer Präzession abgeleitet:

$$\left. \begin{aligned}F_1(m) &= B(m - \varrho)^2 - \beta(m - \varepsilon)^4 + \dots, \\ F_2(m) &= B(m + \varrho)^2 - \beta(m + \varepsilon)^4 + \dots\end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Hier war β eine Entwicklungsgröße mit der Bedeutung

$$\beta = 4B \cdot \frac{B^2}{\nu^0{}^2}, \quad (20a)$$

wo ν^0 die Frequenz der Kernschwingung war und ε das resultierende Impulsmoment der Elektronenbewegung senkrecht zur Kernverbindungsline. Für ε hatte sich bei den Zn-, Cd-, Hg-Banden eine rationale Zahl ($0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$) ergeben. Die Größe ϱ war hiervon verschieden, da in das quadratische Glied noch ein lineares Glied formal hineingezogen war. An und für sich war auch noch ein Glied dritter Ordnung, das aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Rotation stammt, zu berücksichtigen, doch kam sein Einfluß bei den bisher untersuchten Banden zahlenmäßig nicht in Betracht. Rechnerisch können wir dieses Glied in den Ausdruck vierter Ordnung hineinnehmen; dies hat dann zur Folge, daß die Bedeutung von ε verwischt wird und ε nicht mehr rational zu sein braucht. Über β ist zu bemerken, daß es wegen des großen Wertes von B bei Helium wesentlich größer erwartet werden muß, als bei anderen Molekülen.

Mit dem Ausdruck (20) bilden wir nun:

$$\begin{aligned}\Delta F_1(m) &= 2B(m - \varrho) + B - 4\beta(m - \varepsilon)^3 - 6\beta(m - \varepsilon)^2 - 4\beta(m - \varepsilon) - \beta + \dots \\ \Delta F_2(m) &= 2B(m + \varrho) + B - 4\beta(m + \varepsilon)^3 - 6\beta(m + \varepsilon)^2 - 4\beta(m + \varepsilon) - \beta + \dots\end{aligned}$$

¹⁾ Ann. d. Phys. 71, 72, 1923.

Die Summe der beiden Ausdrücke wird etwas einfacher und ergibt:

$$\Delta F_1(m) + \Delta F_2(m) = (2B - 12\beta\epsilon^2)(2m + 1) - 2\beta(4m^3 + 6m^2 + 4m + 1). \quad (21)$$

Ebenso kommt

$$F_2(m) - F_1(m) = (4Bq - 8\beta\epsilon^3) \cdot m - 8\beta\epsilon m^3. \quad (22)$$

Aus den Zahlenwerten der Tabelle 6 lassen sich nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die Unbekannten in (21) und (22) bestimmen. Die Rechnung gibt:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,011792, & 2B - 12\beta\epsilon^2 &= 60,3842, \\ 8\beta\epsilon &= 0,079523, & 4Bq - 8\beta\epsilon^3 &= 30,3403. \end{aligned}$$

Daraus findet man:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,01179, & \epsilon &= 0,843, \\ B &= 30,2424, & q &= 0,2513. \end{aligned} \quad (23)$$

Genau das gleiche Verfahren führt mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 7 zu den Konstanten des Endterm $f(m)$:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,008124, & \epsilon &= -0,3775, \\ b &= 29,2828, & q &= -0,2478. \end{aligned} \quad (24)$$

An diesen Zahlenwerten ist besonders bemerkenswert die starke Abweichung der ϵ -Werte von dem rationalen Wert $\frac{1}{4}$, den man aus dem vorläufigen Wert von q erwarten konnte. Der Grund hierfür kann darin liegen, daß bei Helium wegen des sehr großen Wertes von B das oben besprochene Glied dritter Ordnung einen starken Einfluß geltend macht. Doch ist dies nicht die einzig mögliche Erklärung. Wenn zur strengen Darstellung ein Term (6) notwendig ist, so könnte dies ebenfalls auf die höheren Glieder von Einfluß sein und die Abweichung veranlassen. Wir möchten jedoch der ersten Deutung den Vorzug gewähren. Da bei unserer Berechnungsmethode zur Bestimmung von q der Wert von ϵ mitbenutzt wurde, ist der Zahlenwert von q etwas unsicher; immerhin scheint die Abweichung vom Wert $\frac{1}{4}$ reell zu sein. Die Größenordnung von β ergab sich richtig. Nach (20a) berechnet sich aus β und B die Kernschwingungsfrequenz zu 3000 cm^{-1} , also sicher nicht zu klein.

$$\nu^0 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir werden später noch Gelegenheit haben, diesen Wert mit einem anderweitig bestimmten zu vergleichen.

Es bleibt noch übrig, den Beweis für die Zulässigkeit der Darstellung (15) mit unseren Termwerten dadurch zu vervollständigen, daß wir nachweisen, daß ein einziger Wert ν' für alle Zweige zur Darstellung ausreicht. Zu diesem Zwecke wurde aus sämtlichen gemessenen Linien bis zu $m = 8$ mittels der Konstanten (23) und (24)

nach (15) die Größe ν' berechnet. Die so gefundenen etwa 40 Werte stimmen alle gut miteinander überein. Als Mittelwert ergab sich daraus

$$\nu' = 17\,436,64. \quad (25)$$

Wir stellen in der Tabelle 8 nun die hieraus nach (15) rückwärts berechneten Werte den beobachteten Werten zum Vergleich gegenüber.

Tabelle 8.

m	$R(m)$		$R'(m)$		$Q_1(m)$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1	17 483,47	17 483,53	17 467,30	17 467,29	?	17 437,02
2	517,03	517,18	99,38	99,30	17 439,36	39,25
3	52,44	52,63	532,44	532,34	43,38	43,45
4	89,67	89,70	65,92	65,87	49,41	49,58

m	$Q_2(m)$		$P(m)$		$P'(m)$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1	17 437,94	17 438,29	—	—	—	17 408,03
2	41,31	41,45	17 393,96	17 394,00	17 381,38	381,40
3	46,00	45,93	67,74	67,73	56,86	57,05
4	51,50	51,35	42,91	42,88	34,94	35,06

Wenn man berücksichtigt, daß die berechneten Werte aus einer Formel gewonnen sind, die notwendig systematische Fehler gibt, da höhere Entwicklungsglieder nicht berücksichtigt sind, so ist die Übereinstimmung durchwegs als gut zu bezeichnen. Auffallend ist die große Abweichung bei $Q_2(1)$. Da wir nun wissen, daß sich die Abweichung der Formel (6) von (6a) gerade bei kleinen Werten von m äußert, lohnt es sich zu überlegen, ob diese Abweichung auf einen Term (6), also das Vorhandensein eines Impulsmomentes um die Kernverbindungsline hindeutet.

Zu diesem Zwecke bilden wir nochmals den Ausdruck

$$Q_2(m) - P'(m) = F_2(m) - F_1(m),$$

wo wir jetzt für die Terme den Ausdruck (6) einsetzen und gleich die Wurzel nach σ^2 entwickeln. Wir gehen also aus von:

$$F(m) = B \left[(m - \varrho)^2 + \sigma^2 + \frac{\sigma^2 \varrho}{m} + \dots \right].$$

Für die Differenz kommt nun:

$$\begin{aligned} F_2(m) - F_1(m) &= 2B(\varrho_1 - \varrho_2) \left(m + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \right) + B(\sigma_1^2 - \sigma_2^2) \\ &\quad + B \frac{\sigma_1^2 \varrho_1 - \sigma_2^2 \varrho_2}{m} + \dots \end{aligned}$$

Nach unseren Zahlenbestimmungen war

$$\varrho_1 = -\varrho_2 = +\varrho \sim \frac{1}{4},$$

so daß sich ergibt:

$$F_2(m) - F_1(m) = 4\varrho B \cdot m + 2B\varrho \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2} \cdot \frac{1}{m} + B(\sigma_1^2 - \sigma_2^2) + \dots$$

Aus der Tabelle 6 ist nun zu entnehmen, daß die Abweichung der Differenz $F_2(m) - F_1(m)$ von der Formel (22) innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit nicht feststellbar ist, sie ist höchstens von der Größenordnung 0,1. Für $m = 1$ ergibt sich wegen $2B\varrho = 15$ dann, falls $\sigma_1 \cong \sigma_2$ genommen wird:

$$\sigma < 0,1.$$

Die Annahme $\sigma_1 \cong \sigma_2$ war berechtigt, weil sonst das konstante Glied $B(\sigma_1^2 - \sigma_2^2)$ sich bei beliebigen Werten von m geltend machen müßte. Wir können also schließen: Bei den in Frage kommenden Heliumbanden hat das Molekül mit großer Wahrscheinlichkeit kein Impulsmoment um die Kernverbindungsline, jedenfalls ist ein etwa vorhandenes Impulsmoment kleiner als $0,1 \cdot h/2\pi$.

Was das Impulsmoment senkrecht zur Kernverbindungsline anlangt, so läßt sich nicht mit Bestimmtheit seine Größe angeben. Der Wert von ϱ läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß das Impulsmoment den Betrag $\frac{1}{4} \cdot h/2\pi$ hat. Da aber in das quadratische Glied in (20) auch noch das lineare Glied, das wir an anderer Stelle mit

$$\pm \delta(m \mp \epsilon)$$

bezeichnet hatten, eingeht, so ist dieser Zahlenwert nicht sichergestellt.

§ 3. Zusammenhang zwischen den Banden 6400, 4546 und 5730 Å. Unsere bisherigen Feststellungen haben ergeben, daß die Banden 6400 und 4546 den Endterm gemeinsam haben. Der Anfangsterm zeigt in beiden Banden dasselbe Verhalten, so daß wir als ziemlich sicher annehmen dürfen, daß beide Banden dem gleichen System angehören und daß sie sich nur dadurch unterscheiden, daß die Anfangszustände bei gleicher Elektronenkonfiguration zu verschiedenen Schwingungsquantenzahlen gehören. Dabei muß die Bande 4546 der größeren Schwingungsquantenzahl zugeordnet werden. Auf Grund theoretischer Überlegungen¹⁾ muß dann der Koeffizient B bei dieser Bande den kleineren Zahlenwert haben. Diese Forderung wird durch die empirischen Daten, die wir am Ende des ersten Paragraphen bestimmt haben ($B_{6400} = 28,85$, $B_{4546} = 28,5$), erfüllt.

¹⁾ Ann. d. Phys. 67, 141, 1922.

Wir berechnen nun die Wellenzahlen der Schwingungslinien ν' , auf die die beiden Banden überlagert sind. Es ergibt sich aus den früher gefundenen Termwerten nach (10)

$$\begin{aligned} \text{bei } 6400 \text{ \AA: } \nu' &= 15\,623,9, \\ \text{,, } 4546 \text{ \AA: } \nu' &= 21\,992,75. \end{aligned}$$

Als Endterm wurde bei dieser Berechnung aus einem später anzugebenden Grunde der f -Term der Bande 5730 benutzt. Diese beiden Schwingungslinien müssen sich nach unserer Deutung darstellen durch:

$$\nu' = \nu_e + n_1 \nu_1^0 (1 - \alpha_1 n_1) - \text{Const},$$

wobei die beiden Banden sich durch die Werte von n_1 (n'_1 , n''_1) unterscheiden. Als Näherungswert von ν_1^0 berechnen wir

$$(n'_1 - n''_1) \nu_1^0 = 6369.$$

Wir schlossen früher aus dem Zahlenwert von β , daß $\nu^0 \sim 3000$ ist. Daraus folgt, daß $n'_1 - n''_1$ gleich 2 anzunehmen ist. Dies führt dazu, daß wir zwischen 6400 Å und 4546 Å noch eine Bande des gleichen Systems erwarten, die aber bisher nicht analysiert ist.

Wir fragen uns nun noch, wie sich die Bande 5730 zu den beiden anderen verhält. Ein Vergleich der Tabellen 3 und 7 zeigt, daß die Werte $R(m+1) - Q(m)$ der Banden 6400 und 4546 innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen mit den Werten

$$R(m+1) - Q_1(m+1)$$

bei 5730, und daß ebenso $Q(m) - P'(m)$ zusammenfällt mit $Q_1(m) - P'(m)$. Dies besagt aber nichts anderes, als daß alle drei Teilbanden dieselben Terme im Endzustande haben. Dagegen lehrt ein Vergleich der Anfangsterme $F(m)$, daß die Bande 5730 nicht bloß durch den Schwingungszustand von den beiden anderen verschieden ist, da der Wert von B bei 5730 nicht in den Gang der beiden anderen Werte hineinpaßt. Im Anfangszustand ist also auch die Elektronenkonfiguration verschieden, so daß wir es hier mit zwei verschiedenen Bandensystemen des Heliums zu tun haben, was sich schon äußerlich darin zeigt, daß beide Banden verschiedenen Charakter haben.

Der Vergleich von (10) mit (15) zeigt, daß im System 6400, 4546 die gleichen Zweige wie bei 5730 auftreten, aber nur zum Teil; es sind lediglich die zum Anfangsrotationszustand $F_1(m)$ gehörenden Zweige da. Nun bleibt noch der schwache P -Zweig in diesen Banden unerklärt. Die Vermutung, daß er zu einem der übrigen Zweige aus der Bande 5730 analog ist, wird durch die Rechnung nicht bestätigt. Bildet man analog wie dort zu $F_1(m)$ einen Term $F_2(m)$, so gibt es

keine Kombination $F_{1,2} \rightarrow f_{1,2}$, die die Frequenzen des Zweiges liefert, so daß wir die Deutung dieses Zweiges nicht geben können.

Zum Schlusse soll noch eine kurze Bemerkung über die Auswahlregeln gemacht werden. Die Darstellung (15) zeigt insofern eine Regelmäßigkeit, als beim Übergang von F_1 auf f_1 die Quantsprünge $+1,0$ zugelassen sind, beim Übergang $F_2 \rightarrow f_2$ sind dagegen nur die Sprünge $-1,0$ erlaubt. Eine derartige Regel ist modellmäßig verständlich, wir brauchen bloß anzunehmen, daß die beim Elektronensprung emittierte Frequenz zu einer Rotationsbewegung des Elektrons korrespondenzmäßig gehört¹⁾. Die beiden Fälle F_1 und F_2 unterscheiden sich dabei durch das Vorzeichen dieser Rotationsbewegung bezogen auf die Richtung des Gesamtimpulses. Zu diesen vier Zweigen kommen nun noch zwei Nullzweige $F_1 \rightarrow f_2$ und $F_2 \rightarrow f_1$. Bei dieser Auffassung bleibt nun allerdings hier im speziellen Fall die Schwierigkeit, daß der Übergang $F_1 \rightarrow f_1$ einen Übergang von gleichsinniger Elektronenbewegung zu ungleichsinniger (bezogen auf die Richtung des Gesamtimpulses) darstellt. Hier kann anscheinend nur ein spezielles Eingehen auf die Elektronenbewegung die Erklärung liefern. Wir müssen aber bemerken, daß unsere Numerierung nicht absolut sicher gestellt ist, da wir die Größe des Elektronenimpulsmomentes nicht zweifelsfrei bestimmen konnten. Wir wollen deshalb nochmals als empirisch gesichert feststellen: Bei der Bande 5730 kommen folgende Übergänge der Rotationsquantenzahlen vor:

$$R(m): m + 0,75 \rightarrow m + 0,25, \quad P'(m): m - 0,25 \rightarrow m + 0,25,$$

$$R'(m): m + 0,25 \rightarrow m - 0,25, \quad P(m): m - 0,75 \rightarrow m - 0,25,$$

$$Q_1(m): m - 0,25 \rightarrow m - 0,25,$$

$$Q_2(m): m + 0,25 \rightarrow m + 0,25.$$

Wir haben bisher diese Zahlenbeziehungen gedeutet als:

$$m + 1 - E \rightarrow m + \varepsilon, \quad m - E \rightarrow m + \varepsilon,$$

$$m + E \rightarrow m - \varepsilon, \quad m - 1 + E \rightarrow m - \varepsilon,$$

$$m - E \rightarrow m - \varepsilon,$$

$$m + E \rightarrow m + \varepsilon,$$

wobei wir $E = \varepsilon = \frac{1}{4}$ angenommen hatten. Formal wären andere Darstellungen noch möglich, z. B. $E = \frac{3}{4}$, $\varepsilon = \frac{1}{4}$. Dann ergeben sich die Übergänge:

$$m + E \rightarrow m + \varepsilon, \quad m - 1 + E \rightarrow m + \varepsilon,$$

$$m + 1 - E \rightarrow m - \varepsilon, \quad m - E \rightarrow m - \varepsilon,$$

$$m - 1 + E \rightarrow m - \varepsilon,$$

$$m + 1 - E \rightarrow m + \varepsilon.$$

¹⁾ A. Kratzer, Bandenspektren und Molekülmodelle. Die Naturwissenschaften **11**, 1923.

Die neue Anordnung bringt jedoch für die Auswahlregeln keine Vorteile, so daß wir die Frage nach dem Zahlenwert des Impulsmoments unentschieden lassen müssen. Für die Frage der Numerierung kann auch noch das Fehlen der Linien $Q_1(1)$ und $P'(1)$ von Bedeutung sein.

Über die Größe des Trägheitsmoments des Heliummoleküls sei bemerkt, daß sie sich aus den Zahlenwerten von B und b mit großer Genauigkeit bestimmen läßt, da ja $B = h/8\pi^2 J$ ist. Je nach der Konfiguration bekommen wir verschiedene Werte, die aber nur wenig voneinander abweichen. Für den allen drei untersuchten Banden gemeinsamen Endzustand war

$$b = \frac{h}{8\pi^2 J} = 29,283 \cdot c \text{sec}^{-1}$$

oder

$$J = \frac{h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{29,283} = 0,944 \cdot 10^{-40}.$$

Daraus berechnet sich als Kernabstand die Größe

$$2r = 0,535 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Zusammenfassung.

1. In den Heliumbanden 6400, 4546 und 5730 \AA werden Kombinationsbeziehungen aufgezeigt.

2. Durch ein allgemein anwendbares Verfahren werden die Terme berechnet. Dabei läßt sich zeigen, daß das Heliummolekül mit großer Wahrscheinlichkeit kein Elektronenimpulsmoment um die Kernverbindungslinie hat.

Münster i. W., 4. Juni 1923.

Das Nordlichtspektrum und die Konstitution der oberen Atmosphärenschicht ¹⁾.

Von **L. Vegard** in Christiania.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1923.)

§ 1. Plan der Arbeit. Das Nordlicht entsteht, wenn elektrische Strahlen die höchsten Atmosphärenschichten bis zu einer Höhe von etwa 90 bis 100 km durchdringen. Das Licht wird größtenteils von den in der Atmosphäre vorhandenen und von den Strahlen getroffenen Substanzen ausgesandt. Das Spektrum charakterisiert sowohl die vorhandenen Elemente als ihren physikalischen Zustand, und endlich auch die Art der Anregung oder die Eigenschaften der kosmischen Strahlen. Es wird dadurch einleuchtend, daß die Bestimmung des Nordlichtspektrums für die Aufklärung vieler kosmischen Fragen von großer Bedeutung sein muß. Es liegt schon eine Anzahl von älteren Beobachtungen vor, die Wellenlängenbestimmungen sind aber zu ungenau, um eine Deutung des Spektrums zu ermöglichen.

Im Laufe der letzten Jahre habe ich mich mehrmals mit Untersuchungen über das Nordlichtspektrum beschäftigt. Im Winter des Jahres 1912/13 wurden Aufnahmen mit einem Spektrographen gemacht, der eine bedeutende Lichtstärke mit einer recht großen Dispersion vereinigte. Ich bekam damals auf den Platten nur einige der stärksten Linien. Es wurde aber festgestellt, daß diese stärksten Linien — die gelbgrüne Nordlichtlinie ausgenommen — dem negativen Bandenspektrum des Stickstoffs angehörten.

Im Herbst des Jahres 1921 wurde in Christiania die gelbgrüne Linie mittels Okularbeobachtungen gemessen und es ergab sich, daß die Wellenlängen $\lambda = 5578,4$ und $\lambda = 5577,6$ (internationale Einheiten) in guter Übereinstimmung mit den kurz vorher gemachten Messungen von Slipher waren.

Die genaueren Wellenlängenwerte führten aber nicht zu einer Deutung dieser Linie.

Um möglicherweise das Nordlichtspektrum aufzuklären, wurden im Jahre 1921 systematische Untersuchungen darüber geplant, und im Sommer 1922 konnte ich schon die Spektralapparate in dem Geophysikalischen Institut in Tromsø aufmontieren. Eine Beschreibung

¹⁾ Diese Abhandlung bildet eine zusammenfassende Darstellung dreier Arbeiten, welche im März und April dieses Jahres der „Kristiania Videnskaps-selskap“ vorgelegt wurden.

der benutzten Apparate und Anordnungen wird später gegeben werden. Jetzt will ich mich auf eine kurze Mitteilung über die wichtigsten, bis jetzt gewonnenen Ergebnisse beschränken.

Wir haben im ganzen mit vier Spektrographen (I, II, III und IV) gearbeitet.

I ist ein Quarzspektrograph mit recht großer Lichtstärke und einer recht bedeutenden Dispersion im Ultraviolett.

II ist ein großer lichtstarker Glasspektrograph mit recht großer Dispersion im sichtbaren Gebiet.

III und IV sind zwei kleine, ungefähr gleich gebaute Glasspektrographen mit der größtmöglichen Lichtstärke, aber mit einer geringeren Dispersion.

Die Spektrographen I und II waren besonders für genaue Wellenlängenmessungen im sichtbaren und ultravioletten Spektrum, die kleinen Spektrographen waren für die Untersuchung möglicher Variationen und besonders der Änderung des Spektrums mit der Höhe bestimmt.

Die beiden größten Spektrographen I und II waren in Holzkästen, die um eine horizontale und vertikale Achse drehbar waren, eingebaut. Im Innern wurde die Temperatur automatisch auf etwa 15°C reguliert.

§ 2. Beobachtungsergebnisse. Mit diesen vier Spektrographen haben wir schon diesen Winter eine Reihe von Spektralaufnahmen gemacht. In dieser Arbeit hat mich Herr Einar Tönsberg in vorzüglicher Weise unterstützt. Mit dem Quarzspektrographen sind vier Spektren auf Imperial Eclipse-Platten aufgenommen worden. Die Expositionszeiten sind 4 , $15\frac{1}{4}$, $18\frac{2}{3}$ und $39\frac{1}{2}$ Nordlichtstunden. Als Vergleichslicht diente ein Cd-Funke. Bis jetzt habe ich zwei der Spektren ausgemessen und berechnet. (Diese Spektren sind in Fig. 1a u. b vergrößert wiedergegeben.)

Mit dem großen Glasspektrographen haben wir zwei Aufnahmen im Blau und Violett (Imperial Eclipse-Platten) gemacht. Obwohl die Expositionszeiten 18 und $39\frac{1}{2}$ Nordlichtstunden betrugen, waren nur auf jeder Platte sechs bis sieben Linien sichtbar. Mit demselben Spektrographen haben wir mit grünempfindlichen Platten zwei Aufnahmen der grünen Nordlichtlinie gemacht. Bei diesem Spektrographen wurde Helium als Vergleichslichtquelle benutzt.

Mit den kleinen lichtstarken Spektrographen konnte man die stärksten Linien mit Expositionszeiten von nur etwa 15 Minuten bekommen und es ist mit diesen Apparaten schon eine bedeutende Anzahl Aufnahmen für verschiedene Zwecke gemacht worden. Eine

der Platten wurde während etwa sieben Nordlichtstunden exponiert und sie zeigte 20 Linien (Fig. 1c stark vergrößert).

Die Ergebnisse einer ersten Ausmessung der beobachteten Linien sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Nordlichtspektrallinien mit Spektrograph aufgenommen			Stickstoffspektrallinien		
Wellenlänge					
I	II	III	λ	Typus	Beobachter
\AA	\AA	\AA	\AA		
3135,0	—	—	3135,9	P. B.	Hermesdorf.
3160,0	—	—	3159,2	"	"
3208,3	—	—	?	"	"
3284,9	—	—	3285,3	"	"
3371,3	—	—	3371,5	"	"
3432,7	—	—	?	"	"
3467,8	—	—	3468,1	"	Deslandres.
3502,9	—	—	3500,5	"	Hermesdorf.
3536,1	—	—	3536,8	"	"
3576,9	—	—	3577,0	"	"
3711,1	—	—	3710,7	"	"
3755,7	—	3758,5	3755,5	"	"
3805,4	—	3807,0	3805,1	"	"
3913,8	3913,3	3913,7	3914,4	N. B.	Deslandres.
—	—	3941,5	3943,1	P. B.	Hermesdorf.
3998,0	—	4000,4	3998,5	"	"
4056,2	—	4059,7	4058,7	"	Hasselberg.
—	—	4182,5	?	"	"
—	—	4200,0	4201,0	P. B.	"
4237,8	4236,3	4238,4	4236,3	N. B.	"
—	4266,8	—	4269,4	P. B.	"
4277,7	4277,9	4279,0	4278,0	N. B.	"
—	—	4345,8	4343,8	P. B.	"
—	—	4378,9	4379,8	L. S.	Hemsalech
4421,5 (?)	—	4426,5	4426,2	"	"
—	—	4478,5	4478,0	"	"
—	—	4552,1	4552,3	"	"
—	—	4591,9	4590,0	"	Neovius
4652,7	4651,1	4650,8	4651,2	N. B.	Hasselberg
4707,7	4708,7	4708,3	4708,6	"	"
—	—	4779,2	4779,0	L. S.	Thalen
—	—	4857,4	4860,6	"	Hemsalech
—	5577,2	5578,0	?	"	"
—	—	5925	Wahrscheinlich pos.		
—	—	6465	N-Banden		

Die Bestimmung der grünen Linie mit Spektrograph II gründet sich auf eine sehr scharfe Aufnahme. Die Wellenlänge bezieht sich auf internationale Einheiten.

§ 3. Identifizierung und Folgerungen. Es zeigt sich, daß die meisten Linien dem Stickstoff angehören; rechts in

der Tabelle sind die Wellenlängen der entsprechenden Stickstofflinien angegeben.

In dem ultravioletten Teil, wo die Wellenlängen des Nordlichtspektrums recht genau bestimmt sind, ist die Identifizierung unzweifelhaft, und dies gilt auch für die stärkeren Linien im sichtbaren Gebiet. Nur für einige der schwächsten Linien im sichtbaren Teil, die

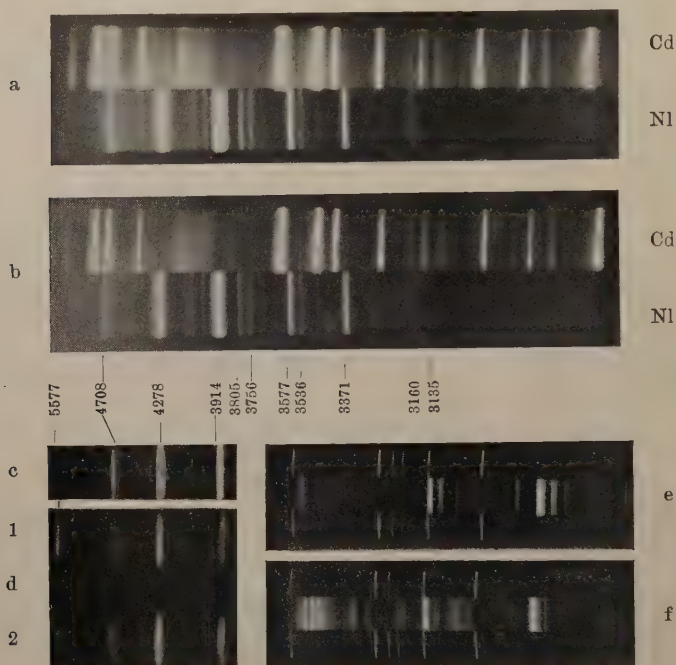


Fig. 1.

nur mit den kleinen Spektrographen aufgenommen sind, ist die Identifizierung vielleicht nicht ganz eindeutig; denn da Fehler bis etwa 3 \AA bei den schwächsten Linien mit diesem Spektrographen nicht ausgeschlossen sind, werden mehrere Stickstofflinien in Betracht kommen können. Ich hoffe, bei späteren Aufnahmen mit dem großen Glasspektrographen die Wellenlängenbestimmung dieser schwächsten Nordlichtlinien zu verbessern.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen meiner spektrophographischen Aufnahmen im Jahre 1912 habe ich auch jetzt gefunden, daß (die grüne Linie ausgenommen) die stärksten Linien im sichtbaren Gebiet Linien des negativen Bandenspektrums sind. Die

identifizierten Linien im Ultraviolett sind alle in der Literatur als positive Bandenlinien bezeichnet. Vielleicht ist diese Klassifikation etwas Künstliches, denn das Nordlichtspektrum entspricht ja im ganzen wohl recht bestimmten Erregungsbedingungen.

Die folgenden vier Linien lassen sich mit bekannten¹⁾ Stickstofflinien nicht identifizieren.

Die grüne Linie 5577,1—5578,4 und 4182,5, 3432,7, 3208,3. Diese Linien stammen auch nicht von den leichten Gasen Wasserstoff und Helium. Selbst mit bedeutender Überexposition der stärksten Nordlichtlinien findet man keine Spur von diesen leichten Gasen. Aus Laboratoriumsversuchen, wo Gemische von H—N und He—N durch Kathodenstrahlenerregung zum Leuchten gebracht sind, läßt sich schließen, daß in Gemischen von H—N das Vorhandensein von nur wenigen Volumprozent Wasserstoff in der Nordlichtregion sich in den aufgenommenen Nordlichtspektren bemerkbar machen sollte. Helium ist im N-Gemisch weniger erregbar, aber der He-Druck kann nicht ein Drittel desjenigen des Stickstoffs betragen.

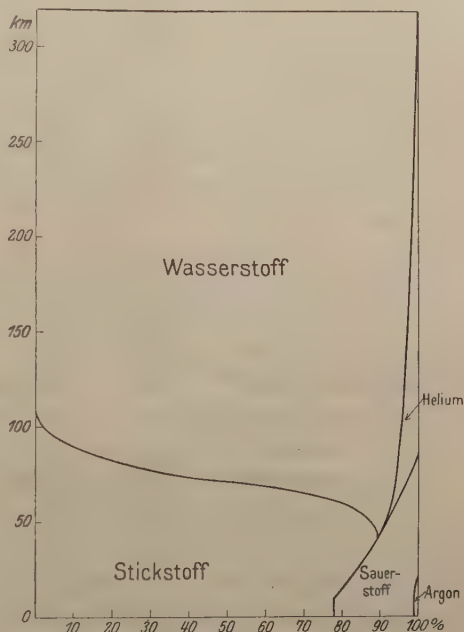


Fig. 2.

Das beobachtete Nordlicht stammt größtenteils von dem Höhenintervall 100 bis 120 km, wo nach der früheren Auffassung die Atmosphäre hauptsächlich aus H und He bestehen sollte [Fig. 2]²⁾.

Die schon erwähnten Ergebnisse der Spektraluntersuchungen haben also ergeben, daß eine solche H—He-Schicht in diesem Höhenintervall nicht existiert.

Woher stammt denn die gelbgrüne Linie und die übrigen drei unbekannten Linien? Die Tatsache, daß alle identifizierbaren Linien

¹⁾ Ich habe mich nur auf die in Kayzers Handbuch angegebenen Linien gestützt.

²⁾ Fig. 1 ist auf Grund der Wegenerschen Annahmen gezeichnet.

dem Stickstoff gehören, ist kaum anders zu deuten, als daß diese Linien entweder von Stickstoff oder von einem unbekannten leichten Gas „Geokoronium“ stammen. Denn die Nordlichtlinie ist ja die energiereichste von allen Nordlichtlinien, und würde sie von einem bekannten — von Stickstoff verschiedenen — Element emittiert, so müßte man erwarten, daß im Nordlichtspektrum auch andere bekannte Linien dieses Elements zum Vorschein kommen müßten. Dies ist aber nach unseren Ergebnissen nicht der Fall.

Daß die Geokoroniumhypothese unmöglich ist, habe ich durch den folgenden Versuch zeigen können.

Wäre die Nordlichtlinie von einem vom Stickstoff verschiedenen Gas emittiert, so müßte die Intensität der Nordlichtlinie derjenigen der vorhandenen Stickstofflinien gegenüber sich mit der Höhe ändern. Denn nur ein recht geringer Unterschied des Molekulargewichts würde einen recht großen Unterschied der Zusammensetzung verursachen müssen.

Während meines Aufenthalts in Tromsø diesen Winter gelang es mir, mit den kleinen lichtstarken Spektrographen Aufnahmen zu machen, wobei das Licht entweder nur vom unteren Rand oder nur von den oberen Grenzen der Nordlichtstrahlen emittiert wird.

Es wurden mit jedem der beiden kleinen Spektrographen derartige Vergleichsaufnahmen — welche einem Höhenunterschied von etwa 50 bis 80 km entsprachen —, und zwar sowohl mit horizontal als mit vertikal gestelltem Spalt gemacht. Zwei solche Aufnahmen sind in Fig. 1d gegeben, d_1 entspricht der unteren, d_2 der oberen Grenze. Die Aufnahmen ergeben folgendes:

Die Intensität der grünen Linie im Verhältnis zu den Stickstofflinien (4708, 4278, 3914) war ebenso groß am unteren Rand (d_1 Höhe etwa 100 km), wie an der oberen Grenze (d_2 Höhe etwa 160 km). Die Intensitätsverteilung ist in der Tat beinahe von der Höhe unabhängig. Die relative Intensität der grünen Linie scheint vielleicht ein wenig mit steigender Höhe abzunehmen.

Die grüne Linie folgt dem Stickstoff und kann nicht von einem leichten Gas wie Wasserstoff, Helium oder dem hypothetischen Geokoronium stammen. Das Geokoronium muß von jetzt ab aus der wissenschaftlichen Literatur verschwinden.

Eine andere wichtige Tatsache in dieser Verbindung ist die, daß die grüne Linie bis an die obere Grenze der Nordlichtstrahlen zu beobachten ist, selbst wenn diese Strahlen Höhen von mehreren hundert Kilometern erreichen. Da nun gleichzeitig die Intensität der

erwähnten Stickstofflinien im Verhältnis zu der grünen Linie mit der Höhe etwas zunimmt, gelangt man zu dem Resultat, daß Stickstoff ein dominierender Bestandteil der Atmosphäre bis in ihre äußersten Grenzen sein muß.

Mit Rücksicht auf den Ursprung der grünen Linie zeigen unsere Beobachtungsergebnisse, daß sie einem Stoff zugeschrieben werden muß, dessen Dichte sich ungefähr wie diejenige des Stickstoffs mit der Höhe ändert. Hieraus kann man schließen, daß die grüne Linie entweder vom Stickstoff selbst oder von einem an Stickstoff gebundenen Element herrührt. In dem letzten Falle bekommt man für die Dichte ϱ_h in einer gewissen Höhe:

$$\varrho_h = n_h (k m_x + m_N),$$

m_N ist die absolute Masse des N-Atoms, m_x diejenige des unbekannten Atoms, n_h Anzahl Stickstoffatome in der Volumeneinheit und k das Verhältnis der Anzahl der beiden Atomsorten.

Unsere Ergebnisse der Spektralaufnahmen zeigen, daß k beinahe unabhängig von der Höhe ist. Wegen der großen Intensität der grünen Linie darf man k nicht viel kleiner als 1 setzen, oder die Anzahl der vorhandenen Atome müßte von derselben Größenordnung sein.

Unter diesen Bedingungen sollte man erwarten, im Nordlichtspektrum auch andere bekannte Linien dieses Elements zu finden. Dies ist aber nicht der Fall. Die im Nordlichtspektrum beobachteten Linien gehören entweder dem Stickstoff oder sie sind mit Hilfe der in Betracht kommenden Elemente nicht identifizierbar.

Die Spektraluntersuchungen führen uns demnach zu der Auffassung, daß die grüne Linie und damit wohl auch die drei anderen nicht identifizierten Linien dem Stickstoff gehören oder:

Das Nordlichtspektrum ist im ganzen ein Stickstoffspektrum, welches für die in der Nordlichtregion vorhandenen ganz besonderen Erregungsbedingungen charakteristisch ist.

§ 4. Erklärung der großen Höhe der Stickstoffatmosphäre. Die Tatsache, daß der Stickstoff bis zu der äußersten Grenze der Atmosphäre in dominierenden Mengen vorhanden ist, steht in Widerspruch mit der bis jetzt herrschenden, auf theoretischen Berechnungen beruhenden Anschauung über die Verteilung des Stickstoffs auf die verschiedenen Höhen der Atmosphäre.

Die früheren Berechnungen stützen sich auf die bekannte Formel:

$$dp = -\varrho g dh = -\frac{g \cdot M}{R \cdot T} p dh; \quad (1)$$

p ist der Partialdruck und ρ die Partialdichte des Gases. Integriert gibt die Gleichung:

$$p_h = p_h e^{-\frac{g M}{R T} (h - h_0)} \quad (2)$$

Die Verteilung des Gases hängt sehr viel von der Temperatur ab. Nimmt man mit Wegener an, daß die Temperatur für Höhen größer als 10 km im Durchschnitt gleich 220° abs. gesetzt werden kann, so bekommt man die in der Tabelle 2 gegebene Verteilung.

Tabelle 2.

h $T = 220$ $h_0 = 10$ km km	Druck des Stickstoffs dyn/cm ²	h' $T = 300$ $h_0 = 10$ km km	h $T = 220$ $h_0 = 10$ km km	Druck des Stickstoffs dyn/cm ²	h' $T = 300$ $h_0 = 10$ km km
400	$4,4 \cdot 10^{-21}$	542	130	$2,6 \cdot 10^{-3}$	174
300	$1,7 \cdot 10^{-14}$	406	120	$1,2 \cdot 10^{-2}$	160
200	$6,5 \cdot 10^{-8}$	269	110	$5,5 \cdot 10^{-2}$	146
160	$2,8 \cdot 10^{-5}$	215	100	$2,5 \cdot 10^{-1}$	133
140	$5,8 \cdot 10^{-4}$	187	90	1,14	119

Der Druck fällt, wie wir sehen, mit steigender Höhe sehr schnell ab und schon eine Höhe von etwa 300 bis 400 km wäre praktisch als Grenze der Atmosphäre anzusehen. Eine solche Verteilung der Atmosphäre ist mit den Ergebnissen der Nordlichtbeobachtungen nicht in Einklang zu bringen.

So beobachtet man z. B. Strahlen, welche sich von einer Höhe von etwa 100 bis 110 km bis zu einer Höhe von etwa 400 bis 750 km erstrecken, und die Lichtintensität kann sich durch eine Länge von mehreren hundert Kilometern ungefähr konstant halten.

Wie ich in früheren Untersuchungen über die Lichtverteilung des Nordlichts gezeigt habe, lassen sich Änderungen in der Intensitätsverteilung den Nordlichtstrahlen entlang dadurch erklären, daß in den verschiedenen Fällen die elektrischen Strahlen verschiedene Winkel mit den magnetischen Kraftlinien bilden.

Die kosmischen Strahlen konnten auch in verschiedener Höhe umkehren, und je nach der Verteilung der Umkehrpunkte können verschiedene Intensitätsverteilungen der Nordlichtstrahlen entstehen. Um eine konstante Lichtverteilung zu geben, muß die Stoßzahl in jeder Volumeneinheit gleich sein oder die Strahlendichte muß sich umgekehrt wie die Gasdichte verhalten.

Sollte z. B. die Intensität eines Nordlichtstrahles zwischen 100 und 300 km sich ungefähr konstant halten, so müßte die Strahlendichte am oberen Ende 10^{13} mal größer als am unteren Ende sein. Eine solche Variation der Strahlendichte nach unten kann nicht durch

Absorption entstehen. Wenn man von der Wirkung des magnetischen Feldes absieht, würden merkliche Absorption und Lichtemission nur ganz in der Nähe der unteren Grenze eintreten. Es ist auch nicht anzunehmen, daß das magnetische Feld eine derartige Wirkung auf die Änderung der Strahlendichte ausüben kann. Andererseits sind die berechneten Stickstoffdichten in Höhen über 300 bis 400 km zu gering, um merkliches Leuchten hervorbringen zu können.

Vergleichen wir die Intensität des Nordlichts mit der durch Kathodenstrahlen in Entladungsröhren hervorgebrachten, so kann man die Strahlendichte schätzen, welche bei gegebener Gasdichte erforderlich ist, um eine Strahlungsintensität wie diejenige der Nordlichtstrahlen hervorzubringen. — Wir denken uns sowohl das Nordlicht als das Leuchten des Entladungsrohres spektroskopisch untersucht. Die Lichtquellen seien so ausgedehnt, daß der Lichtkegel des Instruments ausgefüllt ist. Sollen die beiden Lichtquellen die gleiche Wirkung hervorrufen, so muß:

$$I_n = I_e \quad (3)$$

sein. I_n und I_e sind die Intensitäten der Flächeneinheit für das Nordlicht bzw. für das Leuchten des Entladungsrohres.

Sind die Schichtdicken l_n und l_e und die Intensitäten in der Volumeneinheit i_n und i_e , so bekommt man:

$$i_n l_n = i_e l_e.$$

Die Intensität i ist mit der Anzahl von Stößen, welche die Kathodenstrahlen in der Zeiteinheit in der Volumeneinheit ausüben, proportional. Diese Stoßzahl ist wieder proportional νp zu setzen, wo ν die Anzahl von Elektronen, die in jeder Zeiteinheit die Flächeneinheit durch-eilen. Ist n die Anzahl der Strahlenelektronen, welche die Volumeneinheit in jedem Augenblick enthält, so ist:

$$n \nu = \nu.$$

Ist die Strahlengeschwindigkeit (ν) in beiden Fällen gleich, so läßt sich die Bedingung gleicher spektroskopischer Wirkung folgendermaßen schreiben:

$$n_n p_n l_n = n_e p_e l_e. \quad (4a)$$

Für das Entladungsrohr nehmen wir:

$$l_e = 1 \text{ cm}, \quad p_e = 100 \text{ dyn/cm}^2,$$

und die Stromstärke eines Kathodenstrahlenbündels, welche in diesem Druck eine Intensität von der Größenordnung des Nordlichtes hervorruft, können wir schätzungsweise zu 10^{-6} Amp. setzen. Dies gibt

$n_e v_e \frac{e}{c} = 10^{-7}$ elektromagnetische Einheiten, oder wenn wir $\frac{v_n}{c} = \frac{1}{2}$ setzen, bekommen wir $n_n = 4 \cdot 10^2$ und schließlich:

$$n_n p_n l_n = 4 \cdot 10^4;$$

l_n ist von der Größenordnung 10^6 cm und

$$n_n p_n = 4 \cdot 10^{-2}. \quad (4b)$$

Sollte jetzt p_n von der Größenordnung 10^{-21} sein, so müßte n_n von der Größenordnung 10^{19} sein. Eine solche Elektronendichte ist nicht möglich, allein deswegen, weil die elektrostatische Abstoßung eine derartige Akkumulation von freien Elektronen verhindern würde, denn die Raumladung in jedem Kubikzentimeter sollte etwa 1 Coulomb betragen. Bewegten sich die Elektronen in gleicher Richtung, so würde eine Stromdichte von $10 n_n e \frac{v_n}{c} = 10^{10}$ Amp. entstehen, was ganz unmöglich ist.

Eine Vergrößerung der Dichte in großen Höhen ließ sich wenigstens formell durch eine passende Erhöhung der Temperatur erreichen. Wir könnten z. B. annehmen, daß oberhalb 10 km anstatt $T = 220^\circ$ die Temperatur $T = 300^\circ$ beträgt. Aus der Formel für die Druckänderung sieht man, daß der Druck, welcher bei einer Temperatur 220° in einer Höhe h herrschen würde, bei der Temperatur 300° in einer Höhe h' vorhanden sein muß, wo

$$\frac{h - h_0}{220} = \frac{h' - h_0}{300}. \quad (5)$$

Die mit der Temperatur 300° korrespondierenden Höhen sind in der letzten Kolonne der Tabelle 2 gegeben.

Eine derartige Temperaturerhöhung aber hilft nichts zur Herstellung einer für die Erklärung der langen Nordlichtstrahlen erforderlichen Dichteverteilung des Stickstoffs.

Bei der höheren Temperatur verläuft die Dichteveriation ganz wie bei der niedrigeren Temperatur, nur ist die Dichtekurve (Dichte—Höhe) etwas nach oben verschoben. Um mit Hilfe von Temperaturerhöhung eine passende Dichteänderung zu bekommen, müßte man annehmen, daß die Temperatur in den oberen Atmosphärenschichten sehr rasch mit der Höhe steigt, und wenn man in Höhen von etwa 750 km wahrnehmbare Mengen haben sollte, müßte die Temperatur mindestens bis auf etwa 1000° abs. ansteigen.

Daß eine solche Temperaturverteilung in der Atmosphäre herrscht, ist wohl kaum möglich, und ferner würde ein derartiger Zustand des Stickstoffs nicht die Eigenart des Nordlichtspektrums erklären.

Die Masse (m_h), welche ein elektrischer Strahl zu durchdringen hat, um eine Höhe von etwa 100 km zu erreichen, wächst ziemlich rasch mit steigender Temperatur.

Wie ich früher gezeigt habe, müssen die elektrischen Strahlen, welche die Nordlichter hervorrufen können, eine gewisse geringste magnetische Ablenkbarkeit besitzen. Gleichzeitig müssen sie also die genügende Durchdringungsfähigkeit besitzen.

Schon unter der Annahme von $T = 220^\circ$ ergab sich ein so großer Wert für die Masse m_h , daß von sämtlichen elektrischen Strahlen nur Kathodenstrahlen eine genügende Durchdringungsfähigkeit hätten, wenn gleichzeitig die Bedingung für die magnetische Ablenkbarkeit erfüllt werden sollte. Unter diesen Umständen müßte das Nordlicht durch Kathodenstrahlen verursacht werden. Das Nordlichtspektrum wäre also durch Kathodenstrahlen in gasförmigem Stickstoff von einigen hundert Grad gebildet. Derartige Erregungsbedingungen lassen sich annähernd im Laboratorium herstellen. Ich habe schon einige durch Kathodenstrahlen in Stickstoff erregte Spektren aufgenommen, und zwar sowohl bei Zimmertemperatur als bei der Temperatur von flüssiger Luft (Fig. 1 e u. f). Das bei der höheren Temperatur aufgenommene Spektrum (f) hat eine viel größere Linienzahl, als das bei der Temperatur von flüssiger Luft aufgenommene (e).

Sehr charakteristisch für das Nordlichtspektrum ist die geringe Zahl der Linien, die eine merkliche Intensität besitzen. Abgesehen von der grünen Nordlichtlinie ist das bei der tiefen Temperatur aufgenommene Spektrum dem Nordlichtspektrum sehr ähnlich. Bei Steigerung der Temperatur weicht das so erregte Stickstoffspektrum immer mehr vom Nordlichtspektrum ab.

Die Annahme, daß die höheren Atmosphärenschichten aus Stickstoff von hoher Temperatur bestehen, kann also nicht den typischen Charakter des Nordlichtspektrums erklären, und außerdem scheint sie vom physikalischen Gesichtspunkte aus sehr unwahrscheinlich zu sein.

Wenn der Stickstoff nicht durch thermische Bewegung in die Höhe getrieben wird, so müssen andere Kräfte gesucht werden.

Ein merklicher, der Schwere entgegengerichteter Lichtdruck ist nicht vorhanden und es können deshalb nur elektrische Kräfte in Betracht kommen.

In dieser Weise wird man, wie es mir scheint, mit Notwendigkeit zu der Ansicht geführt, daß die äußersten Atmosphärenschichten elektrisch geladen sind. Hierdurch entsteht ein elektrisches Feld und der geladene Stickstoff wird also durch die Wirkung dieses Feldes in die Höhe getrieben.

Daß die oberen Grenzsichten der Atmosphäre elektrisch geladen sind, ist auch vom physikalischen Gesichtspunkte aus sehr wahrscheinlich, denn die Atmosphäre wird durch die photoelektrische Wirkung kurzwelliger Lichtstrahlen ionisiert. Elektronen werden mit einer Geschwindigkeit ausgeschossen, welche durch die Einsteinsche Gleichung

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6)$$

bestimmt ist.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Sonne neben dem Licht auch Strahlen vom Röntgen- und γ -Strahlentypus emittiert.

Die Geschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen wird dann sehr groß. Die Größe des elektrischen Feldes wäre dadurch bestimmt, daß die Elektronen der größten Geschwindigkeit gerade genügten, um das Erdpotential gegenüber dem Weltraum zu überwinden oder das Erdpotential V_E wäre durch die Gleichung

$$V_E e = h\nu_{\max} \quad (7)$$

gegeben.

§ 5. Massenverteilung in einer elektrisch geladenen Atmosphäre. Die Änderung des Druckes mit der Höhe wird also nicht mehr durch die Gleichung (1) gegeben. Nehmen wir an, daß die elektrische Ladung im Durchschnitt so wirkt, als wäre sie gleichmäßig auf sämtliche Moleküle verteilt, so würde die Druckänderung durch die Gleichung

$$dp = -(qg - \sigma F)dh \quad (8)$$

gegeben. F ist die elektrische Kraft, σ die elektrische Dichte.

Wir setzen

$$r = R + h,$$

wo R den Radius der Erde bedeutet, und wir machen die vereinfachende Annahme, daß sämtliche Größen nur von (r) und nicht von der geographischen Breite und Länge abhängen. Es läßt sich dann eine Differentialgleichung für die Stoffverteilung aufstellen, falls wir noch die Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{M} \varrho \quad (9)$$

gelten lassen. Die totale elektrische Ladung E innerhalb einer Kugel vom Radius r ist:

$$E = E_0 + 4\pi \int_{r_0}^r \sigma r^2 dr. \quad (10)$$

E_0 ist die Ladung innerhalb einer willkürlichen Kugel mit dem Radius r_0 . Für die elektrische Kraft im Abstände r bekommt man:

$$F = \frac{E_0}{r^2} + \frac{4\pi}{r^2} \int_{r_0}^r \sigma r^2 dr. \quad (11)$$

Kombinieren wir die Gleichungen (8), (9) und (11) und setzen:

$$\frac{RT}{M} = a,$$

so bekommen wir:

$$\frac{a r^2}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} + \frac{\sigma g r^2}{\sigma} - E_0 = 4\pi \int_{r_0}^r \sigma r^2 dr.$$

Differenzieren wir nach r , so wird

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d^2\sigma}{dr^2} - \frac{1}{\sigma^2} \frac{d\sigma}{dr} \cdot \frac{d\sigma}{dr} + \left(\frac{2}{r} + \frac{g}{a} \right) \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} - \frac{g\sigma}{a\sigma^2} \frac{d\sigma}{dr} + \frac{2g\sigma}{a\sigma r} - \frac{4\pi\sigma}{a} = 0. \quad (12a)$$

Diese Gleichung enthält zwei Unbekannte σ und σ und eine zweite Gleichung ist nötig, um die Stoffverteilung zu berechnen. Diese zweite Relation hängt von der Art und Weise ab, wie die Atmosphäre in den geladenen Zustand gebracht ist.

Die Aufladung durch die Sonne ist jedoch ein recht komplizierter Prozeß, und es ist mir nicht gelungen, für diese zweite Relation einen exakten mathematischen Ausdruck zu finden. Unabhängig von der Ursache der Aufladung können wir σ als Funktion von ϱ ansehen und wir bekommen:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d^2\sigma}{dr^2} - \frac{d\sigma}{d\varrho} \left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} \right)^2 + \left(\frac{2}{r} + \frac{g}{a} - \frac{g\sigma}{a\sigma} \frac{d\sigma}{d\varrho} \right) \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} + \frac{2g\sigma}{ar\sigma} - \frac{4\pi\sigma}{a} = 0. \quad (12b)$$

Es wäre von Interesse, den möglichst einfachen Fall zu betrachten, indem wir

$$\sigma = \alpha \varrho$$

setzen, wo α eine Konstante ist. Die Differentialgleichung wird dann:

$$\frac{d^2\varrho}{dr^2} - \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dr} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{d\varrho}{dr} + \frac{2g\varrho}{ar} - \frac{4\pi\alpha^2\varrho^2}{a} = 0. \quad (12c)$$

Selbst unter dieser einfachsten Annahme ist die Differentialgleichung recht kompliziert, doch könnte man wenigstens durch eine numerische Integration zum Ziele gelangen.

§ 6. Die Möglichkeit der Existenz einer geladenen Atmosphäre. Die Lösung der Differentialgleichung für die Dichteveriation in einem elektrisch geladenen Gas habe ich nicht weitergeführt, denn eine einfache Rechnung hat mich zu der Ansicht gebracht, daß die oberen Atmosphärenschichten nicht im gasförmigen Zustande

existieren, und für die Nordlichtregion, die uns hier in erster Reihe interessiert, ist die Differentialgleichung nicht anwendbar.

Wir werden annehmen, daß die elektrische Ladung der Erde innerhalb einer Kugelfläche mit dem Radius r_0 gleich Null ist.

Nur die Ladung außerhalb dieser Kugelfläche bewirkt das äußere elektrische Feld der Erde.

Wir denken uns eine vertikale Zylinderfläche mit einem Querschnitt gleich 1 cm^2 von der Nullfläche aufgerichtet. Die Masse μ , welche dieser Zylinder enthält, ist

$$\mu = nM,$$

wo n die Anzahl Moleküle bezeichnet. Die totale elektrische Ladung ε wird:

$$\varepsilon = \beta \cdot n e = \beta \frac{e}{M} \mu.$$

Die Größe β bezeichnet den Bruchteil der Moleküle, der eine Ladung e besitzt. — Die elektrische Kraft an der äußersten Grenze der Atmosphäre wird:

$$F = 4\pi\varepsilon = 4\pi\beta \frac{e}{M} \mu. \quad (13)$$

Soll das Gas nicht die Erde verlassen, so muß man haben:

$$qg > \sigma F. \quad (14)$$

Es ist:

$$\frac{\sigma}{q} = \beta' \frac{e}{M},$$

β' ist der Bruchteil der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle, welche geladen sind. Setzen wir:

$$\beta = \beta',$$

so bekommen wir:

$$4\pi\beta^2\mu \left(\frac{e}{M}\right)^2 < g \quad \text{und da} \quad \frac{e}{M} = 1,07 \cdot 10^{13}. \quad (15)$$

Wären die meisten Moleküle geladen, also β annähernd gleich Eins, so würde $4\pi\mu < 10^{-23} g$ sein. Das bedeutet, daß eine gänzlich ionisierte Gasatmosphäre nicht existieren kann. — Wir müssen deshalb annehmen, daß β eine sehr kleine Größe ist. Unter den Molekülen ist nur eine ganz geringe Zahl elektrisch geladen.

Mit der sehr großen Verdünnung darf man aber wohl nicht annehmen, daß die Ladung so wirkt, als wäre sie auf sämtliche Moleküle gleichmäßig verteilt. Außerdem würde eine beinahe neutrale Stickstoffatmosphäre die Eigenart des Nordlichtspektrums nicht erklären können.

Wollen wir die große Stickstoffdichte in Höhen von 500 bis 700 km durch die Wirkung elektrischer Kräfte aufrechterhalten, so werden wir zu der Annahme geführt, daß die Ionen aus einer großen Menge von Molekülen gebildet sind, oder daß der Stickstoff vielleicht um eine elektrische Ladung als Keim zu kleinen Tropfen oder Kriställchen kondensiert ist.

Bekanntlich gefriert der Stickstoff bei etwa 60° abs. und es ist durchaus möglich, daß die Temperatur in der Nordlichtregion viel niedriger ist.

Die oberen Atmosphärenschichten sollten also hauptsächlich aus wenigstens teilweise elektrisch geladenem Stickstoffstaub bestehen.

Je nach der Größe und Ladung werden sich die Stickstoffteilchen entweder aufwärts bewegen oder herabsinken. Im letzten Falle würden sie bei einer gewissen Höhe schmelzen, während neue Gasmassen aufsteigen und sich kondensieren. — Wenn der Wert von $(e/M')^1$ genügend groß im Verhältnis zum elektrischen Felde ist, so werden die Teilchen in die Höhe getrieben, sie können Elektronen aufnehmen, wodurch die Ladung vermindert wird, und sie werden sinken. Für einige Teilchen wird die Wirkung der Schwere durch diejenige der elektrischen Kräfte beinahe aufgehoben und sie werden schweben. — Unter den Teilchen, die sich aufwärts bewegen, werden einige vielleicht nicht Elektronen aufnehmen und sie werden von der Erde weggeführt.

Die Atmosphäre sollte also wegen der lichtelektrischen Wirkung Stickstoff verlieren, und wäre dieser Prozeß nicht kompensiert, so würde die Atmosphäre immer abnehmen. Es ist aber möglich, daß dieser Prozeß dadurch kompensiert wird, daß der Erde Stickstoff von außen, z. B. von der Sonne zugeführt wird. Die Sonnenkorona deutet ja auf eine stoffliche Ausstrahlung von der Sonne, und es wäre möglich, daß Stickstoff in einem stark ionisierten Zustand die Koronalinie emittiert. Der jetzige Zustand der Atmosphäre ist dann als ein stationärer Zustand aufzufassen.

§ 7. Die Staubatmosphäre und ihre Beziehung zum Nordlicht und anderen kosmischen Erscheinungen. Die Massenverteilung mit der Höhe ist jetzt nicht mehr durch die Gasgesetze bestimmt, sie läßt sich überhaupt sehr schwer rechnerisch auswerten. — Die Lichtverteilung des Nordlichtes den Strahlen entlang und die Existenz der sehr langen Nordlichtstrahlen deutet mit Bestimmtheit darauf hin, daß die Dichte der Atmosphäre von der oberen Grenze

¹⁾ M' bedeutet jetzt die Masse des Teilchens.

der Strahlen (in einer Höhe von 300 bis 700 km) erst nur ganz langsam zunimmt bis zu einer Höhe von etwa 120 bis 130 km, dann steigt die Dichte sehr rasch nach unten.

Das Vorhandensein einer solchen Dichteverteilung des Stickstoffs ist mit unserer Auffassung des physikalischen Zustandes der oberen Atmosphärenschichten in gutem Einklang.

Die angenommene Konstitution der höheren Atmosphärenschichten gibt uns Möglichkeiten sowohl für die Erklärung der Eigenart des Nordlichtspektrums als einer Anzahl anderer Eigentümlichkeiten bei den Nordlichterscheinungen, und gleichzeitig eröffnen sich neue Möglichkeiten für das Verständnis einer Reihe von anderen kosmischen Erscheinungen.

Unserer Auffassung nach sollte das Nordlichtspektrum entstehen, wenn elektrische Strahlen in einer Atmosphäre von gefrorenem Stickstoffstaub hineindringen. — Derartige Erregungsbedingungen sind äußerst schwer in dem Laboratorium zu reproduzieren und sind wenigstens bis jetzt nicht künstlich hergestellt worden.

Die bis jetzt untersuchten Spektren sind alle in gasförmigem Stickstoff angeregt. Es ist durchaus verständlich, daß der Stickstoff in Staubform ein Spektrum ergebe, welches sich von demjenigen des gasförmigen Stickstoffs in typischer Weise unterscheidet.

Es wäre vielleicht möglich, die Erregungsbedingungen der oberen Atmosphärenschichten annähernd in der Weise zu reproduzieren, daß man Stickstoff in flüssigem Wasserstoff kühlt und mit elektrischen Strahlen bombardiert. Versuche in dieser Richtung sind schon begonnen worden. Bis jetzt habe ich Stickstoff mit Kathodenstrahlen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur von flüssiger Luft angeregt, und die Experimente bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff sind in Angriff genommen.

Abgesehen von der grünen Linie ist das Stickstoffspektrum des Nordlichtes durch eine ganz geringe Linienzahl charakterisiert und die gefundenen Bandenlinien sind meistens sehr scharf, und die Abschattierungen nach Violett sind entweder nicht merkbar oder sehr stark zurückgedrängt.

Nun zeigt es sich, wie erwähnt, daß die Linienzahl bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft ganz beträchtlich abnimmt (Fig. 1 e u. f). — Wenn nun das Licht in staubförmigem Stickstoff angeregt wird, sind die möglichen stationären Elektronenbahnen des Atoms viel mehr beschränkt als im gasförmigen Zustande, die Linienzahl wird geringer und die höheren Glieder der Bandenserien können sich nicht bilden, die Abschattierungen werden heruntergedrückt.

Auch die grüne Linie sollte durch Anregung von staubförmigem Stickstoff mit elektrischen Strahlen entstehen.

Gehen wir von der gasförmigen zu der staubförmigen Stickstoffschiebt, so muß sich das Spektrum ändern, oberhalb dieser Grenze wird die grüne Linie emittiert. Hierdurch erklärt sich einfach der bei den Meteoren beobachtete Farbenwechsel.

Wenn ein Meteor in die Atmosphäre hineindringt, so ist die Farbe erst weiß oder grünlich, dann plötzlich bei einer gewissen Höhe geht die Farbe in Rot über. Dies bedeutet nach unserer Auffassung nur, daß der Meteor von der Staubatmosphäre mit der starken grünen Linie in die Gasatmosphäre eintritt.

Da die Meteore in eine elektrisch geladene Staubatmosphäre hineindringen, werden sie die Ladung verdichten und es müssen elektrische Entladungen vom Bahnkopfe aus entstehen.

Das Leuchten ist also zuerst nicht durch Erhitzen der Meteore erregt. Erst wenn die Meteore tiefer in die dichteren Schichten der Atmosphäre hineindringen, werden sie zum Glühen gebracht.

Es ist deshalb nicht erlaubt, mit Lindemann und Dobson¹⁾ die Gasdichte in den oberen Atmosphärenschichten aus der Annahme zu berechnen, daß die Meteore ihre ganze Bahn entlang thermisch leuchten.

Eine ganz besondere Erscheinung bei dem Nordlicht sind die plötzlichen und variierten Farbenänderungen.

Wenn elektrische Strahlen in eine Gasatmosphäre hineindringen, sind diese Änderungen überhaupt schwer erklärbar, denn sie können in derselben Nordlichtform auftreten, und auch verschiedene Teile derselben Draperie können verschieden gefärbt sein.

Die Farbenänderung kann also ohne Änderung der Strahlenart stattfinden.

Die Farbenänderung ist auch nicht eine Funktion der Höhe, sondern in gleicher Höhe können die Strahlen verschieden gefärbt sein. Dichteänderungen können also die Farbenänderungen nicht erklären. Ich bin früher auf die Möglichkeit hingewiesen, die Lichtänderungen als einen Geschwindigkeitseffekt der Strahlen anzusehen. Man müßte dann annehmen, daß im allgemeinen die meisten Strahlen nicht absorbiert würden, sondern nach dem Raume zurückkehrten. Die Rotfärbung sollte mit der Anzahl total absorbierter Strahlen zunehmen. Diese Erklärung mag wohl in Betracht kommen, reicht aber

¹⁾ F. A. Lindemann und G. M. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. (A) 102, 411, 1922.

nicht für alle Farbenerscheinungen aus. So sollte man z. B. erwarten, daß alle Nordlichter, für welche das Leuchten mit der Höhe bald aufhört (Bogen), rot gefärbt wären, da diese durch Strahlen gebildet werden, welche parallel den magnetischen Kraftlinien in die Atmosphäre hineindringen. Die ruhigen diffusen Bogen sind aber immer grün gefärbt.

Die staubförmige Stickstoffatmosphäre gibt uns aber sofort eine neue Möglichkeit für die Erklärung der Farbenänderung. Wenn elektrische Strahlen die Staubkörnchen bombardieren, wird dieser Energie

zugeführt, und sie werden ganz oder teilweise verdampfen. Das grüne Licht ist an die Staubform geknüpft; das rote ist Mischfarbe für gasförmigen Stickstoff. Je nach der durch die Strahlen verursachten Verdampfung ändert sich also die Mischfarbe. Nach dieser Auffassung kann die Rotfärbung folgendermaßen zustande kommen. Die Strahlen dringen durch die Staubatmosphäre und in die Gasatmosphäre hinein. Dann sollte nur Rotfärbung am unteren Rand vorkommen. Einen derartigen draperieförmigen Nordlichtbogen habe ich am 11. Oktober in Bossekop beobachtet. Es liegen aber keine

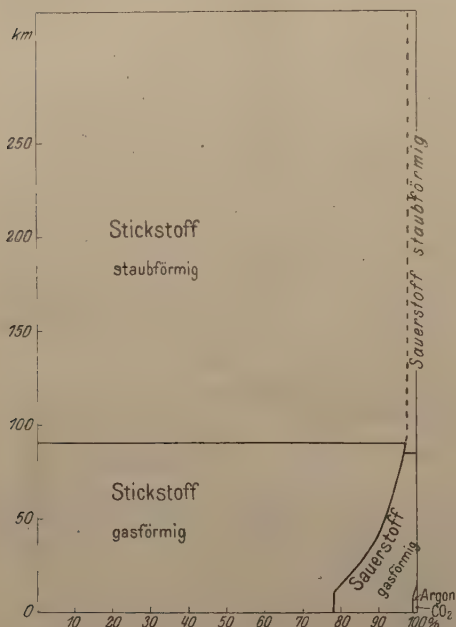


Fig. 3.

Höhenmessungen derartiger Bogen vor, aber solche wären von ganz besonderem Interesse und würden vielleicht gestatten, die Grenze zwischen Staub- und Gasatmosphäre festzustellen. Aus den Beobachtungen von grünlich gefärbten Nordlichtern können wir bis jetzt schließen, daß die Höhe dieser Grenze nicht 90 bis 100 km überschreitet.

In der Fig. 3 habe ich die Grenze in 90 km Höhe angebracht. Die Farbenänderungen aber können auch in größeren Höhen stattfinden und in dem Falle müssen sie durch Verdampfung des Stickstoffstaubes erklärt werden. Man sollte nun erwarten, daß die Rotfärbung besonders bei starken strahlenförmigen Nordlichtern mit

großer Strahlendichte eintritt, während diffuse Nordlichter hell und grünlich erscheinen. Dies stimmt in der Tat genau mit den Beobachtungen.

In früheren Arbeiten¹⁾ habe ich mehrmals erwähnt, daß ein starkes Nordlicht den Himmel mit diffusem grünlichen Leuchten überzieht, welches sich mehrere Minuten halten kann, und diese Erscheinung habe ich als ein Sekundärphänomen gedeutet. Es kommt auch vor, daß Strahlen aus diesen leuchtenden Flächen aufsteigen. Daß derartige lange dauernde Sekundärphänomene in einer Gasatmosphäre entstehen können, ist physikalisch unverständlich. Denn elektrische Aufladungen sollten sich ja blitzschnell ausgleichen. In einer staubförmigen Atmosphäre aber werden diese Phänomene ohne weiteres verständlich. Da die Staubatmosphäre auch durch die direkten kurzwelligen Sonnenstrahlen während des Tages elektrisch geladen wird, müssen wir erwarten, daß in der Nacht ein durch Ausgleichung elektrischer Spannungen verursachtes schwaches Nachleuchten stattfindet — und so erklärt sich die merkwürdige Tatsache, daß das Licht des Nachthimmels gewöhnlich auch die grüne Linie enthält.

Wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Sonnenaktivität und der Wirkung der elektrischen und magnetischen Felder werden in der elektrischen Staubatmosphäre die Flächen gleicher Dichte nicht konzentrische Kugeln bilden. Es ist zu erwarten, daß sie höher an der Tagessseite als an der Nachtseite, und höher am Äquator als über den Polen sind. — Besonders interessant ist die Variation mit der geographischen Breite. Hier spielt das magnetische Feld der Erde gewiß eine große Rolle. Wenn die geladenen Staubkörnerchen durch das elektrische Feld in die Höhe getrieben werden, werden sie eine Neigung dazu haben, den magnetischen Kraftlinien zu folgen. Der Stickstoffstaub muß sich in der Nähe der Ebene des magnetischen Äquators akkumulieren.

Diese Konsequenz unserer Auffassung hat eine interessante Bestätigung bei den Höhenbestimmungen des Nordlichts gefunden. Um eine merkbare Lichtintensität hervorzubringen, muß die Dichte der Atmosphäre eine gewisse Grenze überschreiten. Diesen Grenzwert sollte die größte Höhe der Nordlichtstrahlen bestimmen.

Die maximale Höhe von Nordlichtstrahlen in verschiedenen Breiten sollte dann Höhen ungefähr gleicher Dichte bestimmen. — Wie

¹⁾ Siehe z. B. L. Vegard, Bericht über eine Expedition usw., Kristiania Vid. selsk. Skr. Mat. nat. Kl. 1916, Nr. 13, S. 48.

bekannt, ist die Häufigkeit der langen Strahlen in den mittleren Breiten größer als in der Nähe der Nordlichtzone. Die größere Häufigkeit könnte man aber dadurch erklären, daß die Nordlichter durch die Wirkung von sehr starken magnetischen Stürmen von der Nordlichtzone weggetrieben werden. — Und wenn man die von mir gegebene Erklärung für die Variation der Lichtverteilung bei Nordlichtstrahlen berücksichtigt, wäre es verständlich, daß die magnetischen Störungen die Bildung langer Strahlen begünstigen müssen.

Nun zeigt es sich aber, daß nicht nur die Häufigkeit, sondern auch die größte erregbare Höhe mit der Polentfernung ganz beträchtlich zunimmt. In der bis jetzt vorliegenden großen Anzahl Messungen in der Umgebung der Nordlichtzone überschreiten die Strahlenhöhen nicht 300 bis 350 km. In Christiania aber findet Størmer häufig viel größere Höhen, in einigen Fällen hat er sogar die oberen Grenzen bis zu Höhen von 700 bis 800 km photographisch verfolgen können.

Diese Tatsache läßt sich kaum anders deuten, als daß in der Nordlichtregion die Höhe der Flächen gleicher Dichte oder, wie man kurz sagen kann, „die Höhe der Atmosphäre“ mit der Polentfernung zunimmt. — Die Stoffverteilung der Atmosphäre ist in Fig. 4 angedeutet.

Die Staubatmosphäre zerstreut das Licht und diese Zerstreuung ist ja eine Funktion der Wellenlänge, und in dieser Weise erklärt sich ohne weiteres die blaue Farbe des Himmels. — Aus der Farbentönung sollte man vielleicht die durchschnittliche Größe der Staubkörnchen und aus der Lichtstärke des blauen Himmels die Teilchenzahl berechnen können. Wegen der großen Höhe der Staubatmosphäre wird zerstreutes Sonnenlicht die oberen Schichten des Nachthimmels aufleuchten können, und so erklärt sich wenigstens teilweise das Leuchten des Nachthimmels.

Besonders hoch geht die Staubatmosphäre in der Nähe des Äquators, und hier bildet sich gewissermaßen ein Staubring um die Erde. Wegen der großen Höhe sieht man diesen Staubring vom Sonnenlicht bestrahlt lange, nachdem die Sonne untergegangen ist, und man sieht den Staubring als einen Lichtkegel am Himmel (Fig. 5). In dieser Weise werden wir durch unsere elektrische Staubatmosphäre ganz natürlich zu einer Erklärung des Zodiakallichtes geführt.

Die mögliche Ausbreitung des Staubringes in der Ebene der Ekliptik läßt sich vielleicht als eine Wirkung des Strahlungsdruckes der Sonnenstrahlung erklären.

Die durchschnittliche Dichte in der Nordlichtregion ist natürlich sehr gering. Die Staubkörnchen haben recht große Entfernung. Zieht man eine vertikale Linie durch die Staubatmosphäre, so wird die Anzahl der getroffenen Teilchen recht gering und es werden deshalb große zeitliche Schwankungen in Zahl, Lage und Größe der getroffenen Teilchen vorkommen. Hierdurch erklärt sich vielleicht das Funkeln der Sterne. Wenn man einen Fixstern mit dem Auge sieht, sind die Intensitätsänderungen des Lichts durch die durchschnittlichen Schwankungen in einem um die Richtungslinie gelegten Zylinder mit dem Durchschnitt der Augenpupille bestimmt.

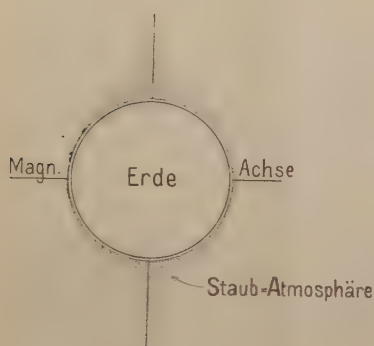


Fig. 4.

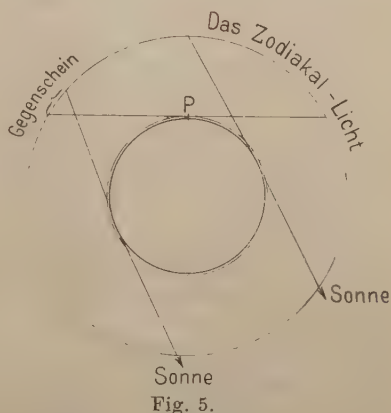


Fig. 5.

Sobald man den Querschnitt des effektiven Lichtbündels vergrößert, wird das Funkeln abnehmen. In einem Fernrohr mit großer Öffnung sollte das Funkeln gering werden.

Hat der Himmelskörper einen meßbaren Winkelradius, so werden die im Lichtkegel vorkommenden durchschnittlichen Dichteschwankungen abnehmen. Schon für einen Radius von 8 bis 10 Bogensekunden wird der Querschnitt des Lichtbündels in der Staubatmosphäre etwa 20 bis 80 qm, und in dem Querschnitt muß die Dichte von der Zeit praktisch unabhängig sein. In dieser Weise erklärt sich ohne weiteres die Tatsache, daß die Planeten nicht funkeln.

Das elektrische Feld der Erde wird auch von den Bahnen der elektrischen Strahlen der Sonne beeinflusst. Vielleicht wird man hieraus den großen Radius der Nordlichtzone erklären können.

Wäre die Ladung so verteilt, daß sie nur von dem Abstand vom Erdzentrum abhinge, so würde sie keine Kraftwirkung auf die Erdoberfläche ausüben können. Akkumuliert sich aber der Staub in

der Nähe der Ebene des Äquators, so wird dieser elektrisch geladene Staubring eine elektrische Kraftwirkung auf die Erde ausüben. Diese Kraftwirkung würde also zu dem Potentialgefälle an der Erdoberfläche beitragen.

An der Grenze zwischen Gas- und Staubatmosphäre ändern sich sowohl die elektrischen als die mechanischen Eigenschaften des Mediums recht plötzlich, und sowohl elektrische als akustische Wellen werden eine Reflexion erleiden.

Diese elektrische Staubatmosphäre bildet also die für die Erklärung der Ausbreitung der elektrischen Wellen angenommene leitende Hülle, die sogenannte „Heavisideschicht“, und gleichzeitig erklärt sie die beobachtete Schallverstärkung in großen Entfernungen.

Durch die von uns angenommene Konstitution der oberen Schichten der Atmosphäre können wir auch verstehen, daß die früher angenommene obere Atmosphärenschicht aus elementarem Wasserstoff und Helium nicht existiert. Wegen der niedrigen Gefrierpunkttemperatur werden diese Gase nicht kondensiert. Sie bilden keine Staubkörnchen, und wenn sie geladen sind, werden sie die Erde in der Form von positiven Strahlen verlassen. Es ist ja andererseits nicht ausgeschlossen, daß Stickstoff gebundenen Wasserstoff z. B. in der Form von Ammoniak enthält. Eine derartige Annahme steht mit den Ergebnissen unserer Spektraluntersuchungen nicht im Widerspruch. — Mögliche vorhandene Ammoniakkerne könnten vielleicht den Kondensationsprozeß und die Staubbildung begünstigen.

Zusammenfassung.

1. Es sind bis jetzt 35 Linien und Banden im Nordlichtspektrum gemessen. Unter diesen liegen 14 Linien im Ultraviolett.
2. Die meisten der gemessenen Linien sind mit bekannten Linien des Stickstoffspektrums identifiziert.
3. Die Identifizierung der Linien im Ultraviolett und der starken Linien im sichtbaren Gebiet ist als sicher anzusehen, die schwächeren Linien dieses Gebiets aber sind bis jetzt nur mit recht geringer Dispersion aufgenommen. Die künftige Arbeit wird u. a. auf eine genauere Wellenlängenbestimmung dieser Linien gerichtet werden.
4. Wasserstoff und Helium sind nicht nachweisbar. Die früher angenommene, hauptsächlich aus diesen beiden Gasen bestehende Atmosphärenhülle existiert nicht.
5. Aufnahmen des Nordlichts aus verschiedenen Höhen zeigen, daß das Verhältnis der Intensität des Stickstoffspektrums gegenüber

derjenigen der grünen Linie mit der Höhe nicht abnimmt, sondern vielleicht sogar ein ganz wenig zunimmt. Hieraus läßt sich schließen, daß a) die grüne Linie entweder aus dem Stickstoff selbst oder aus einem am Stickstoff irgendwie gebundenen Stoffe stammt. Wegen der großen Intensität der grünen Linie, und da alle identifizierbaren Linien dem Stickstoff angehören, ist wohl ziemlich gewiß auch die grüne Linie eine Stickstofflinie. b) Die grüne Linie ist nicht von einem leichten Gas „Geokoronium“ emittiert. Die Geokoroniumhypothese muß von jetzt ab aus der wissenschaftlichen Literatur verschwinden.

6. Da die Nordlichtlinie bis zu der oberen Grenze der höchsten Nordlichtstrahlen zu beobachten ist, müssen auch, wegen der gefundenen Intensitätsvariation, die bekannten Stickstofflinien vorhanden sein. Der Stickstoff muß also ein dominierender Bestandteil der Atmosphäre bis zu ihrer äußersten Grenze sein.

7. Damit der Stickstoff bis zu Höhen von 600 bis 700 km eine für das Auftreten des Nordlichts genügende Dichte besitzen könne, sind zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder muß von einer Höhe von etwa 90 km aufwärts die Temperatur rasch bis zu etwa 1000° abs. zunehmen, oder der Stickstoff wird durch die Wirkung elektrischer Kräfte in die Höhe getrieben.

8. Die Annahme von hohen Temperaturen würde mit sich bringen, daß die grüne Linie eine Stickstofflinie sein müßte. Aber Stickstoff bei hoher Temperatur durch Kathodenstrahlen angeregt, gibt nicht ein Spektrum vom Typus des Nordlichtspektrums. Abgesehen von der grünen Linie ist das Nordlichtspektrum durch eine ganz geringe Linienzahl und das Herunterdrücken von Abschattierungen nach Violett ausgezeichnet. Aufnahmen des Stickstoffs, der mit Kathodenstrahlen bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft angeregt ist, zeigen, daß die Linienzahl mit wachsender Temperatur steigt, und das Spektrum wird mit steigender Temperatur von demjenigen des Nordlichts immer mehr verschieden.

9. Es wird dann die Hypothese des elektrisch geladenen Stickstoffs näher untersucht. Eine Berechnung zeigt, daß geladener Stickstoff an der äußeren Grenze der Atmosphäre nicht in Gasform existieren kann; es wird daher angenommen, daß der Stickstoff in der Form von kristallinischem Staub existiert, was gleichzeitig eine sehr niedrige Temperatur erfordert.

10. Die Annahme von elektrisch geladenem Stickstoffstaub hat den Vorteil einer möglichen Erklärung der Eigenart des Nordlichtspektrums, sowie einer Reihe von anderen kosmischen Phänomenen:

a) die Farbenänderungen des Nordlichts, b) die Vergrößerung der maximalen Höhe der Nordlichtstrahlen mit wachsender Polentfernung, c) die blaue Farbe des Himmels, d) das Zodiakallicht, e) Farbenänderung des Meteorlichts der Bahn entlang, f) das Funkeln der Fixsterne und das Nichtfunkeln der Planeten, g) das Nichtvorhandensein einer oberen Atmosphärenschicht von Wasserstoff und Helium, h) die Reflexion der elektrischen und akustischen Wellen von den oberen Atmosphärenschichten, i) die sekundären Nordlichterscheinungen und das Auftreten der grünen Linie im Leuchten des Nachthimmels.

Physikalisches Institut der Universität Christiania.

Zur Theorie der Röntgenspektren.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 12. Juni 1923.)

§ 1. Die einheitliche Systematik der Röntgenterme, welche neuerdings besonders von G. Hertz und M. Siegbahn und seinen Schülern gefördert und in den Untersuchungen von Coster und Wentzel zum Abschluß gebracht wurde, ist bisher nicht ganz von entsprechend einheitlichen theoretischen Ansichten über die zugrunde liegenden Atommodellzustände ergänzt worden. Zwar hat die formale Analogie des Quantenzahlschemas der Röntgenterme mit den Quantenzahlen der Bohrschen Elektronenschalen zu bestimmten Vorstellungen geführt, in welchen Gruppen und Untergruppen sich die Lücken befinden, die zu den einzelnen Röntgentermen Anlaß geben, aber nur soweit die von Bohr und Coster¹⁾ als „normale“ Niveaus bezeichneten Röntgenterme in Betracht gezogen werden; es sind das die Terme K , $L_1 L_3$, $M_1 M_3 M_5$ usw., bei denen die Quantenzahlen k_1 und k_2 in der Bezeichnung $n(k_1 k_2)$ von Bohr und Coster [d. h. m und n in der Bezeichnung $k(m, n)$ von Wentzel] einander gleich sind. Auch von den Intervallen zwischen je zwei normalen Niveaus und den sie beherrschenden Gesetzmäßigkeiten als Summe aus einem „Abschirmungsintervall“ und einem Sommerfeldschen „Relativitätsintervall“ konnten Bohr und Coster auf Grund des Schalenaufbaues in weitem Maße Rechenschaft geben. Für die „anormalen“ Niveaus kann dagegen „nach dem jetzigen Stand der Theorie keine vollständige Erklärung gegeben werden“²⁾; es sind das die Termzustände L_2 , $M_2 M_4$, $N_2 N_4 N_6$ usw. mit $k_2 = k_1 - 1$, welche von dem normalen Nachbarniveau desselben k_1 durch ein Relativitätsintervall, von dem normalen Nachbarniveau desselben k_2 durch ein Abschirmungsintervall getrennt sind.

Will man in dieser Frage weiter kommen, so ergibt sich sofort die Alternative: a) Entweder entsteht der „anomale“ $n(k_1 k_2)$ -Term durch Entfernung eines n_{k_1} -Elektrons, b) oder eines n_{k_2} -Elektrons aus dem Atom.

Für a) und gegen b) spricht der Abschirmungsdublett-
abstand $n(k_1 k_2) - n(k_2 k_2)$. Für b) und gegen a) spricht der

¹⁾ N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

²⁾ Ebenda S. 364.

Relativitätsdoublettabstand $n(k_1 k_2) - n(k_1 k_1)$. Für a) und gegen b) sprechen aber die Auswahlregeln

$$\left. \begin{array}{l} k_1 \begin{cases} \nearrow k_1 + 1 \\ \searrow k_1 - 1 \end{cases} \\ k_2 \begin{cases} \nearrow k_2 + 1 \\ \searrow k_2 - 1 \end{cases} \end{array} \right\} \quad (1)$$

welche k_1 als azimutale, k_2 als „innere“ Quantenzahl zu erkennen geben. Für a) und gegen b) spricht weiterhin (s. unten) die Struktur (Vielfachheit) der Röntgenterme, welche gegeben ist durch

$$\left. \begin{array}{l} k_2 = k_1 \quad \text{und} \quad k_2 = k_1 - 1 \quad \text{für} \quad k_1 = 2, 3, 4 \dots \\ k_2 = k_1 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{für} \quad k_1 = 1. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Während also die Größe der Termintervalle teils für, teils gegen a) und b) zeugt, wird durch die Auswahlregel die Alternative a) bevorzugt. Gegenüber Intervallabschätzungen, die nach dem heutigen Stand der Theorie auch in ihren Grundzügen noch als unsicher gelten können, fällt nun das viel allgemeiner und sicherer fundierte Argument der Auswahlregeln entscheidend in die Wage, hier also zugunsten der Anschauung a). Die folgenden Überlegungen wollen diese Vorstellung noch von zwei anderen Seiten her stützen.

§ 2. Zunächst möge versucht werden, ohne auf Intervallbeziehungen und Auswahlregeln einzugehen, ein allgemeines Bild über das Zustandekommen der normalen und anomalen Röntgenterme zu gewinnen, wie man es im Anschluß an Kossels Vorstellungen auf Grund des Bohrschen Schalenbaues erwarten kann.

Daß jede Elektronenschale des Atoms im abgeschlossenen Zustand im ganzen den Drehimpuls Null¹⁾ hat (mit Ausnahme der innersten 1_1 -Schale mit dem Impuls $1\hbar/2\pi$), geht nicht nur aus den periodisch wiederkehrenden Grundzügen der optischen Spektren beim Fortschreiten im periodischen System hervor, sondern auch aus der speziellen Multipllettstruktur, den Intervallbeziehungen und Zeemaneffekten ihrer Terme. — Es werde nun z. B. von den sechs Elektronen der impulslos abgeschlossenen 3_2 -Schale eins herausgerissen, so daß die fünf übrigen sich zu einer neuen Konfiguration zusammenschließen. Aus mehreren Gründen würde man erwarten können, daß diese neue Konfiguration bestehe aus einer impulslos abgeschlossenen 3_2 -Schale mit $6 - 1 = 5$ Elektronen und dazu einem isolierten 3_2 -Elektron für sich. Ebenso könnte man allgemein erwarten, daß bei Entfernung eines Elektrons aus einer impulslosen n_k -Schale sich die übrigen zu der nächstniedrigeren (zwei Elektronen

¹⁾ Diese Eigenschaft besitzen auch die Würfel- und Tetraederbahnen, die Verf. 1918 und 1919 vorschlug und deren Modifikation wir in Bohrs räumlichen Schalen wiederfinden.

weniger enthaltenden) impulslosen n_k -Konfiguration und einem n_k -Elektron für sich zusammenfinden; letzteres könnte man als das „Leuchtelektron“ des Röntgenterms bezeichnen. Das Atominnere in einem solchen Röntgentermzustand hat dann außer impulslosen Schalen noch die innerste l_1 -Schale vom resultierenden Impuls 1 und das Röntgenleuchtelektron¹⁾ vom Impuls k . Der Sachverhalt ist also analog den optischen Termzuständen der Dubletterme z. B. des Na-Atoms: eine innerste l_1 -Schale vom Impuls 1, mehrere abgeschlossene Schalen vom Impuls 0 und ein äußeres Leuchtelektron²⁾ vom Impuls k . Analog dem Na wird man demnach auch bei den Röntgentermen zwei Bahnstellungen des Röntgenleuchtelektrons k gegen den innersten Rumpfpuls 1 erwarten, indem k und 1 sich zu zwei verschiedenen Werten j des resultierenden Impulses vektoriell zusammensetzen können. Eine Ausnahme muß dabei für den niedrigsten Wert $k = 1$ auftreten, bei dem bloß eine Stellung möglich ist, ebenso wie beim Na der s -Term einfach ist.

Danach wäre jeder Röntgenterm charakterisiert durch drei Quantenzahlen, nämlich n als Hauptquantenzahl, k als azimutale Quantenzahl des Röntgenleuchtelektrons und j als resultierende Quantenzahl aus k und dem Impuls 1 der l_1 -Schale. Wir haben hier eine spezielle Fassung der oben unter a) genannten Vorstellung: bei Entfernung eines Elektrons aus der n_k -Schale können jedesmal zwei Röntgenterme $n(k, j = k)$ und $n(k, j = k - 1)$ auftreten³⁾; sie sind zu identifizieren mit den Termen $n(k_1, k_2 = k_1)$ und $n(k_1, k_2 = k_1 - 1)$ von Bohr und Coster; speziell für den niedrigsten Wert von $k_1 (= k)$ entsteht nur ein Term $k_1 = k_2 (k = j)$.

Bei dieser Identifizierung $k_1 = k$, $k_2 = j$ ergeben sich demnach ohne weiteres:

1. Die Multipllettstruktur der Röntgenterme:

$$\begin{array}{ll} j = k & \text{und } j = k - 1 \text{ für } k = 2, 3, 4 \dots \\ j = k & \text{für } k = 1 \end{array}$$

2. Die Auswahlregeln in der bekannten Form:

$$\begin{array}{ccc} & \nearrow k+1 & \nearrow j+1 \\ k & \leftarrow k-1 & \leftarrow j-1 \\ & \searrow k-1 & \searrow j-1 \end{array}$$

identisch mit (1) und (2).

¹⁾ Die folgenden Betrachtungen würden sich nur unwesentlich ändern, wenn man der ionisierten n_k -Schale als Ganzes den Drehimpuls k läßt, statt obige spezielle Aufteilung von k zwischen „Röntgenleuchtelektron“ (k) und zweifach ionisiertem Schalenrest (0) anzunehmen.

²⁾ Bzw. eine ionisierte Schale vom Impuls k .

³⁾ Nach neueren Vorstellungen soll $j = k \pm \frac{1}{2}$ sein.

Stellt man in Tab. 1 die den Hauptquantenzahlen $n_{kj} = n(k_1 k_2)$ zugeschriebenen Röntgen- und optischen Terme zusammen, so wird die vollständige Analogie der Röntgenspektren zu den optischen Dublettspektren mit ihren Haupt- und Nebenserien, zusammengesetzten Dubletts usw. besonders deutlich.

Tabelle 1.

n_{kj}	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
	1_{11}	2_{11}	2_{21}	2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{32}	3_{32}	3_{33}
	$1\ s$	$2\ s$	$2\ p_2$	$2\ p_1$	$3\ s$	$3\ p_3$	$3\ p_1$	$3\ d_3$	$3\ d_1$

§ 3. Als drittes Erfordernis fehlt jetzt die Ableitung der Intervallbeziehungen, speziell ein Verständnis der Tatsache, daß die Dubletts $n(k_1, k_2 = k_1) - n(k_1, k_2 = k_1 - 1)$ „relativistisch“ erscheinen.

Auch bei dieser Frage kann die obige Vorstellung weiterleiten, daß die erwähnten „anormalen“ Dubletts wesensgleich seien mit den optischen Dubletts bei Na, Mg^+ , Al^{++} und nur unter anderen Kernladungs- und Abschirmungsverhältnissen zustande kommen. (Durch diese Vorstellung wird die Auffassung, daß die Intervalle zwischen je zwei „normalen“ Niveaus sich als Summe eines Abschirmungs- und eines echten Relativitätsdubletts darstellen, in keiner Weise berührt.) Die Kenntnis der optischen Dubletts ist neuerdings durch F. Paschens¹⁾ Auffindung des Al^{++} -Spektrums wesentlich gefördert worden. Paschen gibt für die Schwingungszahlenintervalle $\Delta\nu = m p_2 - m p_1$ folgende Zusammenstellung:

Tabelle 2 für $\Delta\nu = m p_2 - m p_1$.

	$2\ p = 3_2$	$3\ p = 4_2$	$4\ p = 5_2$	$5\ p = 6_2$
Na ($Z = 11$)	17,18	5,49	2,49	1,50
Mg^+ ($Z = 12$)	91,55	30,5	14,1	7,6
Al^{++} ($Z = 13$)	238	80,13	39,15	20,59

Befriedigende Rechnungen über die modellmäßig zu erwartende Größe dieser optischen Dubletts in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z und der Laufzahl m liegen nicht vor. Ist aber die in § 2 vertretene Analogie der optischen Dubletts mit den „relativistischen“ Röntgendubletts richtig²⁾, so müßten auch die optischen

¹⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 1923 (Kayser-Heft).

²⁾ A. Sommerfeld hat 1916 versucht, das Li-Dublett relativistisch abzuleiten. Daß dies gelang, trotzdem, wie wir heute wissen, die Alkalidubletts einen ganz anderen Ursprung haben, scheint eine Stütze für die obige Analogie zu sein.

Dubletts mit der vierten Potenz einer abgeschirmten Kernladungszahl $Z-s$ anwachsen¹⁾ und durch Extrapolation Anschluß an die betreffenden Röntgendubletts gewinnen. Nun läßt sich Tabelle 2 angenähert darstellen durch

Tabelle 3.

n_k	3_2	4_2	5_2	6_2
$\Delta\nu \dots$	$1 \cdot (Z-9)^4$	$1/8 \cdot (Z-9)^4$	$1/6 \cdot (Z-9)^4$	$1/12 \cdot (Z-9)^4$

wobei die Bohrsche Elektronenanordnung bei diesen optischen Termen schematisch dargestellt ist durch

$$2 \times 1_1, 4 \times 2_1, 4 \times 2_2, \dots n_k \quad (3)$$

Einigermaßen vergleichbare Verhältnisse im Atominnern liegen vor bei den Röntgentermen L_{II} und L_{III} , für welche nach der oben vertretenen Ansicht gemeinsam das Elektronenzahlschema

$$2 \times 1_1, 4 \times 2_1, 2 \times 2_2, 2_2, \dots \quad (4)$$

gilt. Die Abschirmungszahl s ist in (4) um zwei geringer als in (3) zu nehmen, also $(Z-7)^4$ einzusetzen. Die 2_2 -Bahn des Röntgenleuchtelektrons ist ferner vergleichbar der 3_2 -Bahn des optischen Leuchtelektrons (letztere ist ja effektiv einer ungestörten 2_2 -Bahn äquivalent, während bei größerem Z im Atominnern eine 2_2 -Bahn relativ wenig gestört ist). Tabelle 4 vergleicht demgemäß die Extrapolation des optischen 3_2 -Dubletts mit dem Dublett $L_{II} L_{III} I_2 I_1$ bei verschiedenen Z nach Bohr und Coster (l. c.).

Tabelle 4.

Z	27	47	67	87
$1 \cdot (Z-7)^4 \dots$	$1,6 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$	$130 \cdot 10^5$	$410 \cdot 10^5$
$L_{II} - L_{III} \dots$	$1,2 \cdot 10^5$	$13 \cdot 10^5$	$62 \cdot 10^5$	$210 \cdot 10^5$

Die Extrapolation gibt also die richtige Größenordnung; zahlenmäßige Übereinstimmung ist wegen der Verschiedenheit der Verhältnisse [vgl. Gleichung (3) und (4)!] nicht zu erwarten und würde nur einer zufällig passenden Wahl der Abschirmungskonstanten zu verdanken sein.

Für die Röntgentermzustände $M_{II} M_{III} = M_4 M_3$ gilt das Schema der Elektronenzahlen:

$$2 \times 1_1, 4 \times 2_1, 4 \times 2_2, 6 \times 3_1, 4 \times 3_2, 3_2, \dots \quad (5)$$

¹⁾ Nimmt man mit Rosdestwensky und Heisenberg einen magnetischen Ursprung dieser Dubletts an, so ergibt sich ein Anwachsen mit der dritten Potenz, falls andere Störungskräfte vernachlässigt werden.

Die Abschirmungskonstante s ist in (5) um 10 größer als bei den optischen Termen (3); die Röntgen- 3_2 -Bahn ist mit der optischen 4_2 -Bahn vergleichbar (s. oben). Danach erhält man die Vergleichstabelle:

Tabelle 5.

Z	59	69	79	89
$\frac{1}{3} \cdot (Z-19)^4$.	$8 \cdot 10^5$	$21 \cdot 10^5$	$43 \cdot 10^5$	$80 \cdot 10^5$
$M_{II} - M_{III}$. .	$7 \cdot 10^5$	$16 \cdot 10^5$	$33 \cdot 10^5$	$52 \cdot 10^5$

Für die Röntgenterme $N_{II} N_{III} = N_6 N_6$ gilt das Schema der Elektronenzahlen:

$$2 \times 1_1, 4 \times 2_1, 4 \times 2_2, 6 \times 3_1, 6 \times 3_2, 6 \times 3_3, 8 \times 4_1, 6 \times 4_2, 4_2, \dots \quad (6)$$

s ist in (6) um 32 größer als bei den optischen Termen (3); die Röntgen- 4_2 -Bahn ist der optischen 5_2 -Bahn vergleichbar. Man hat demnach die Vergleichstabelle:

Tabelle 6.

Z	71	81	91
$\frac{1}{6} \cdot (Z-41)^4$.	$1,4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$11 \cdot 10^5$
$N_{II} - N_{III}$. .	$2,7 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	$17 \cdot 10^5$

Die Übereinstimmung der Größenordnung ist auch hier bemerkenswert; irgend eine zahlenmäßige Annäherung darf bei der ganz rohen Extrapolation von den optischen Dubletts zu den unter andersartigen Umständen entstehenden Röntgendubletts nicht erwartet werden. Das Ziel der letzten Vergleichstabellen ist vielmehr nur, zu zeigen, daß für die Alternative a) und speziell für die Verwandtschaft der optischen mit den relativistischen Röntgendubletts (§ 2) nicht nur die Multiplettstruktur und die Auswahlregeln der Röntgenterme spricht, sondern auch die Intervallbeziehungen nicht von vornherein als offensichtliches Gegenargument angeführt zu werden brauchen, vielmehr Anzeichen vorhanden sind für eine Verwandtschaft dieser Röntgendubletts mit den optischen Dubletts auch auf Grund der Dublettintervalle. Dadurch wird die Auffassung, das Intervall zwischen je zwei normalen Niveaus sei die Summe aus einem Abschirmungs- und einem echten Relativitätsintervall, in keiner Weise beeinträchtigt.

Ein weiteres Argument für die obige Auffassung gibt das Spektrum des Neons, dessen Zeemaneffekte sowohl bei den zu L_1 analogen wie bei den zu L_2 analogen Termen (Grotrian) auf eine Zerstörung der L_2 -Schale hindeuten. Vgl. die binnen kurzem erscheinende Note.

Phasenverschiebung, Relativbewegung und radioaktiver Zerfall.

Von **Karl Fehrle** in Freiburg i. B.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. Juni 1923.)

Die Abweichungen der Atomgewichte von dem Betrage, den sie besäßen, wenn die Atome aus dem Verbande mit der übrigen Materie losgelöst wären, sind das Resultat der Übereinanderlagerung reiner Sinusschwingungen, deren Amplituden und Phasenkonstanten im Zustande der relativen Ruhe durch Gleichung (2) und (3) meiner früheren Arbeit¹⁾ gegeben sind. Die Ausrechnung nun ergibt eine Kurve, welche dem Gange der Abweichungen der experimentellen Atomgewichte von dem Betrage, den die Atome, losgelöst aus dem Verbande mit der übrigen Materie, besäßen, zwar im allgemeinen folgt, deren einzelne Züge jedoch neben diejenigen der experimentellen Kurve fallen, und zwar in dem Maße stärker, als man sich vom 0-Punkt entfernt. Diese Verschiebung ist beim 72. Element auf etwa $1\frac{1}{2}$ Einheiten der x -Achse angewachsen, gerade wie wenn die Kurve bei festgehaltenem 0-Punkte in Richtung der wachsenden Ordnungszahlen auseinandergezogen worden wäre, wobei die Ordinaten ihren Platz beibehalten. Sie läßt sich deshalb durch keine Verschiebung längs der x -Achse mit der experimentellen zur Übereinstimmung bringen. Dieses Resultat kam mir anfänglich unerwartet. Bei näherem Zusehen zeigte es sich jedoch, daß das so sein muß. Es hätte im Gegenteil Anlaß zu Bedenken vorgelegen, wenn, bei der angewandten Berechnungsweise, diese Erscheinung nicht eingetreten wäre. Wie ich nämlich in meiner letzten Mitteilung²⁾ gezeigt habe, hat gegenüber dem Zustande, in welchem die Phasenkonstanten der einzelnen Schwingungen dem Gange des periodischen Systems der chemischen Elemente folgen, den ich den Zustand der relativen Ruhe nannte, eine Phasenverschiebung um $7,375 n^0$ stattgefunden, welche, wie ich gezeigt habe, mit der Relativbewegung des Systems gegenüber der übrigen Welt zu erklären ist. Rein geometrisch betrachtet, läuft die Erscheinung so ab, als ob die Atome in dem als festes Maschenwerk zu betrachtenden System stehender Wellen, welches die Wechselwirkung zwischen der gesamten Materie vermittelt, dahinfließen, und als ob die Schwingungen um dasselbe Stück verzögert würden, das den während der

¹⁾ ZS. f. Phys. **13**, 264, 1923.

²⁾ Ebenda **15**, 24, 1923.

Schwingungsdauer überfahrenen Teil der Wellenlänge ausmacht, so daß die ankommende und die vom Atom ausgehende Welle stets die entgegengesetzte Phase beibehalten. Ich habe diese letztere Anschauung bereits in meiner zu Beginn des Jahres 1922 erschienenen Arbeit auseinandergesetzt¹⁾. An Stelle der bisherigen Schwingungszahlen treten deshalb die neuen:

$$n' = n \left(1 - \frac{7,375}{360} \right) \quad (1)$$

Damit tritt an die Stelle der ursprünglichen Formel für die Massenänderung:

$$y_t = \sum_{n=1}^{n=72} A_n \sin \left(\frac{2\pi n t}{72} + \vartheta_n \right) \quad (2)$$

die folgende:

$$y_t = \sum_{n=1}^{n=72} A_n \sin \left[\left\{ \frac{2\pi}{72} \left(1 - \frac{7,375}{360} \right) n t + \vartheta_n \right\} \right]. \quad (3)$$

Der mit nt multiplizierte Faktor, also der Ausdruck in der geschweiften Klammer von (3), gibt den Ordinatenabstand der zur Analyse gewählten Kurvenpunkte, hier also den Abstand der Ordnungszahlen auf der x -Achse, an. Die Ordinaten sind daher gegenüber (2) nach dem 0-Punkt zu zusammengedrückt. Da diese Verschiebung von Element zu Element durch den der O.-Z. gleichen Faktor t bestimmt ist, so wächst sie beim Durchschreiten der Elementreihe immer mehr gegen das Ende zu, gerade als ob man statt des Intervalles von 72 Elementen ein solches von $73\frac{1}{2}$ Einheiten gewählt hätte. Wenn daher mit Gleichung (2) gerechnet wird an Stelle von (3), so erscheint die berechnete Kurve gegenüber der wirklichen in der Richtung der wachsenden O.-Z. mehr und mehr auseinandergezogen, wobei die Ordinaten ihren Platz beibehalten, und diese Verschiebung beträgt schließlich etwa $1\frac{1}{2}$ Einheiten, wie es die Rechnung ergeben hat. Dies beweist, daß der Vorgang nicht nur geometrisch so verläuft, als ob die Schwingungsbewegung des Atoms nach Maßgabe des bei der Translationsbewegung während der Dauer einer Schwingung überfahrenen Stückes der stehenden Welle verzögert ist, sondern diese Verzögerung findet wirklich statt. Daß die Gleichung nicht die richtige Kurve ergab, rührt also daher, daß darin nur die Phasenverschiebung um $7,375 n^\circ$, nicht aber auch die damit verbundene Änderung der Schwingungszahl berücksichtigt wurde. Die von der Zeit unabhängige Phasenverschiebung allein unter Beibehaltung der

¹⁾ Über die Darstellung des period. Systems d. chem. Elemente mittels harmon. Schwing. Freiburger Druck- u. Verlag-Ges. 1922.

Schwingungszahl verschiebt die Kurve als Ganzes und ändert daher nichts an der wechselseitigen Beziehung der Elemente zueinander, hat daher keine gegenseitige Verschiebung in der Spannungsreihe zur Folge. Sie stellt die gemeinsame Translationsbewegung aller Elemente dar. Erst die von der Zeit t abhängige Änderung der Phase infolge Änderung der Schwingungszahl verschiebt die einzelnen Teile der Kurve gegeneinander. Nur sie ist mit einer Umlagerung der potentiellen Energie verbunden, welche der Verschiebung der einzelnen Elemente in der Spannungsreihe entspricht.

Da die Verschiebung in der Spannungsreihe bis zum 72. Element etwa $1\frac{1}{2}$ Einheiten beträgt, so ist anzunehmen, daß sie bis zum Ende der Elementreihe in Wirklichkeit gerade auf 2 Einheiten, mithin auf zwei Plätze des periodischen Systems, angewachsen ist. Die radioaktiven Erscheinungen stellen sich damit als eine Folge der zunehmenden Relativbewegung des Systems dar, die eine zunehmende Phasenverschiebung und damit Verschiebung in der Valenzreihe mit sich bringt. Setzen wir das System über das 92. Element hinaus fort, so ergibt sich eine noch größere Verschiebung, und damit ist es begründet, warum diese Elemente bereits zerfallen sind. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Systems greift das Anwachsen der Verschiebung um zwei Einheiten und damit der radioaktive Zerfall in der Elementreihe immer weiter gegen den Anfang hin zurück. Wenn z. B. die wachsende Geschwindigkeit die Phasenverschiebung bis auf $\frac{1}{18}nt^0$ hat zunehmen lassen, so hat die Verschiebung um zwei Plätze bereits bis zum 36. Element zurückgegriffen. Das Reisen mit Lichtgeschwindigkeit dürfte also nicht mit den von Wiechert vorausgesagten angenehmen Folgen¹⁾ für die Teilnehmer verbunden sein.

Mit dem Nachweis der Verschiebung um zwei Plätze der Spannungsreihe ist der α -Sprung begründet. Wie der α - und der β -Sprung mit der Translationsbewegung zusammenhängen, läßt sich mechanisch modellmäßig an einer Art von umkehrbarem hydraulischem Widder nachahmen. Das Wasser in dem engen Zylinder stellt das Atom dar, dasjenige im weiten Zylinder die übrige Materie. Der Apparat besitzt nur ein Ventil, dessen Kugel so beschaffen ist, daß es allein schon durch den hydrostatischen Druck geschlossen wird. Der weite und der enge Zylinder kommunizieren ohne Ventil miteinander. In diesem Zustande stellt der Apparat die Materie im Zustande der relativen Ruhe dar. Die hydrostatischen Drucke halten einander das Gleichgewicht. [Das Atom und die übrige Materie erteilen

¹⁾ Phys. ZS. 23, 27, 1922.

einander entgegengesetzt gleiche Drehungsmomente¹⁾]. Ich schildere nun die weiteren mechanischen Vorgänge und setze in Klammer immer die entsprechenden radioaktiven Vorgänge hinzu. Wir versetzen den Apparat in gleichförmig beschleunigte Bewegung senkrecht zur Achse des weiten Zylinders, das Ausflußventil voraus. Infolge des Trägheitswiderstandes wird eine Strömung im Wasser hervorgerufen, deren Komponente im weiten Zylinder 0 ist, weil dieser senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung steht, während der enge in der Weise schräg dazu gerichtet sein soll, daß die Druckkomponente vom Ventil weg und nach der Ausflußmündung des weiten Zylinders hin gerichtet ist. Der letztere ist deshalb praktisch an der Translationsbewegung so viel wie nicht beteiligt, und der Apparat wirkt, wie wenn die beiden Zylinder relativ zueinander bewegt würden. Infolge der Geschwindigkeitsänderung ist das Druckgleichgewicht aufgehoben. (Das von der übrigen Materie auf das Atom ausgeübte Drehungsmoment ist kleiner geworden, entsprechend der Änderung der Phase.) Das Ventil öffnet sich, und das Wasser strömt aus. (Die Zentrifugalkraft überwindet den Gegendruck von seiten der übrigen Materie.) Dieser Vorgang wirkt aber nur als Relais, das die folgende Energieumwandlung auslöst. Das ausströmende Wasser, das in der Hauptsache aus dem weiten Zylinder (übrige Materie) stammt, stellt daher die Energie der α -Strahlung dar. Der Wasserspiegel im engen Rohr ist gesunken. (Die Spannung ist um zwei Einheiten zurückgegangen.) Der große Zylinder ist hierbei als so weit angenommen, daß sein Spiegel sich nicht merklich ändern kann. Infolge der andauernden Beschleunigung des Apparats öffnet sich das Ventil wieder, und das Spiel wiederholt sich. Das Wasser im engen Zylinder sinkt weiter. (Zwei weitere Kugelschalen werden abgeworfen. Die Spannung hat nun im ganzen um vier Einheiten abgenommen.) Der Druckunterschied zwischen weitem und engem Zylinder zusammen mit der erworbenen lebendigen Kraft vermag nun den Trägheitswiderstand zu überwinden, und das Wasser im engen Zylinder steigt. (Das von der Materie auf das Atom ausgeübte Drehungsmoment dreht dieses entgegen der Phasenverschiebung, welche ihm die Translationsbewegung aufzwingen will. Die Spannung wächst um eine Einheit. β -Sprung.) Die bisher nicht radioaktiven Elemente sind also dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen die Phasenverschiebung infolge Translationsbewegung noch nicht so weit vorgeschritten ist, daß die Trägheitsreaktion die Gegenwirkung von seiten der übrigen

¹⁾ Siehe hierüber in: Über die Darst. d. per. Syst. usw. S. 32.

Materie zu überwinden vermöchte. Das Wesentliche des besprochenen Modells ist daher nicht das Modell an sich, sondern die von mir aus experimentellen Daten nachgewiesene Verschiebung in der Spannungsreihe infolge der Translationsbewegung, mithin das fortbewegte Modell. Ich bin mir wohl bewußt, daß dieses Modell nur ein qualitatives ist, während die abgeleitete Beziehung quantitativ ist. Trotzdem hielt ich es für notwendig, es hinzuzufügen, denn man will sich nicht nur überzeugen lassen, daß die berechnete Verschiebung in der Spannungsreihe mit der beobachteten übereinstimmt, sondern man will auch wissen, wieso eine Phasenverschiebung, also im Grunde genommen die Änderung eines Winkels, imstande sein soll, ein Atom zu zerstören. Das Atom setzt der Änderung seiner Geschwindigkeit einen Druck entgegen, welcher gleichgerichtet ist dem Druck, den es in Wechselwirkung mit der übrigen Materie auf diese ausübt, denn die Beschleunigung will ja gerade die Änderung der Phase dieser Wechselwirkung hervorbringen. Der infolge der Beschleunigung ausgeübte Druck ist also dem von der übrigen Materie auf das Atom ausgeübten entgegengesetzt. Die Aufhebung des Gleichgewichts infolge der beschleunigten Bewegung löst das Freiwerden der potentiellen Energie aus, welche in dem System stehender Wellen aufgespeichert ist, das vor dem Zerfall die Wechselwirkung zwischen dem Atom und der übrigen Materie vermittelte. Ich stelle mir diesen Vorgang folgendermaßen vor: Die Oberfläche des Atoms kann als die Oberfläche des Körpers betrachtet werden, der nach unseren üblichen Vorstellungen das Atom ausmacht. Sie kann aber auch als die Oberfläche der übrigen Materie betrachtet werden, indem sie den Raum, der von den die Wechselwirkung vermittelnden stehenden Wellen erfüllt ist, gegen das Atom abgrenzt. Da das Atom nur infolge dieser Wechselwirkung besteht, und da wir auch nichts wahrnehmen können, als die Änderungen dieser Wechselwirkung, so ist das zweite Bild so berechtigt, wie das erste. Die Energie dieses zweiten Atoms ist aber von ungleich höherer Größenordnung, als die des ersten. Infolge der beschleunigten Bewegung verschiebt sich nun die Oberfläche, zu deren beiden Seiten Wirkung und Gegenwirkung sich aufheben, so, daß sie zwischen die zweit- und drittäußerste Kugelschale zu liegen kommt. Die beiden äußersten Kugelschalen kehren sich um, indem sie einen möglichst geringen Raum zu umschließen suchen (sie bilden ja jetzt nach Aufhebung des Gleichgewichts die Begrenzung der übrigen Welt), und die potentielle Energie, die in dem System stehender Wellen aufgespeichert war, das im Gleichgewichtszustande die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Kugelschalen und der übrigen Materie vermittelte, das

die beiden Kugelschalen also begrenzten, wird frei. Dieser Vorgang erinnert, jedoch nur so weit, als die gewöhnlichen chemischen Verhältnisse in Betracht kommen, an das Bild von der umgekehrten Sauerstoffmolekel, das Lenz für das α -Teilchen ersann. Es gibt also nur eine Methode, den radioaktiven Zerfall zu beschleunigen: Die beschleunigte Bewegung. Daraus geht hervor, daß aus denselben Gründen, wie sie in meiner letzten Mitteilung¹⁾ dargelegt wurden, auch eine vierteljährliche und eine vierteltägige Periode des radioaktiven Zerfalls bestehen muß. Mit dem Nachweis der Translationsbewegung als Ursache des radioaktiven Zerfalls ist auch die Ergänzung der Eigenwärme der Weltkörper auf die Translationsbewegung als Ursache zurückgeführt. In diesem Zusammenhang möchte ich darauf hinweisen, daß, von anderen Erwägungen ausgehend, H. Fricke eine Theorie aufgestellt hat²⁾, welche die Temperatur der Weltkörper mit der Gravitation in Zusammenhang bringt. Mit der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit nähern sich die Schwingungszahlen, wie (1) zeigt, mehr und mehr dem Werte 0, und die Ordinaten rücken, wie (3) zeigt, nach dem 0-Punkte zusammen, was natürlich nur formal ist, indem dadurch die Verschiebung in der Spannungsreihe gegenüber dem Zustand der relativen Ruhe angezeigt wird. Diese ist so groß, daß die Elemente sämtlich bereits zerfallen, bzw. im Zerfall begriffen sind.

Die Tatsache des radioaktiven Zerfalls beweist an sich schon, daß die 92 bekannten Elemente kein harmonisch schwingendes System bilden können. Die Amplituden müssen ferner, wie ich gezeigt habe, innerhalb des ein harmonisch schwingendes System von Elementen umfassenden Intervalls symmetrisch verteilt sein, entsprechend dem symmetrischen Verlauf der Teilbarkeit der Zahlen in diesem Intervall³⁾. Das ist in dem Intervall von 1 bis 92 nicht der Fall, wohl aber in demjenigen von 1 bis 72. Auch die Phasenkonstanten müssen diesen symmetrischen Verlauf zeigen. Hierdurch ist, wie ich nachgewiesen habe⁴⁾, der symmetrische Verlauf der Perioden innerhalb der Reihe der ersten 72 Elemente bedingt. Der 18er Periode von O.-Z. 36 bis 54 entspricht diejenige von O.-Z. 36 bis 18. Es müßte nun, wenn die Symmetrie weiter gilt, von O.-Z. 54 ab eine 8er Periode, die O.-Z. 54 bis 62 umfassend, folgen, entsprechend der 8er Periode

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 24, 1923.

²⁾ Phys. ZS. 22, 636, 1921; ferner: Die neue Erklärung der Schwerkraft. Heckner, Wolfenbüttel 1920.

³⁾ Über die Darstellung des period. Systems d. chem. Elemente mittels harmon. Schwing. Freiburger Druck- u. Verlags-Ges. 1922. S. 18—21.

⁴⁾ ZS. f. Phys. 18, 264, 1923.

von O.-Z. 18 bis 10. Und hier zeigt sich nun scheinbar bereits die Symmetrie unterbrochen, aber nur scheinbar. Das Gesetz der Phasenkonstanten hat den wirklichen Zusammenhang zwischen der Stellung der seltenen Erden in der Spannungsreihe und dem periodischen System aufgedeckt, wie im folgenden quantitativ genau nachgewiesen werden soll: Wie ich gezeigt habe, besitzen die Phasenkonstanten im Zustande der relativen Ruhe wirklich einen symmetrischen Verlauf ihrer Perioden. Hier folgen der 18er Periode von 36 bis 54 zwei 8er Perioden von 54 bis 62 und von 62 bis 70 und dann noch eine kleine Periode von 70 bis 72, entsprechend der Periode 2 bis 0. Diese symmetrische Verteilung der Perioden entspricht der symmetrischen Lage der Zahlen mit gleicher Teilbarkeit im Raume von 1 bis 72, nämlich 2, 10, 18, 36 und $(72 - 36)$, $(72 - 18)$, $(72 - 10)$ und $(72 - 2)$. Jede andere Reihe von Elementen würde nicht diese symmetrische Verteilung der Teilbarkeit der O.-Z. aufweisen. Eine alle 92 Elemente umfassende harmonische Analyse würde z. B. dem Element Nr. 54 dasjenige Nr. $(92 - 54) = 38$, der Trias Nr. 26 bis 28 eine solche von Nr. $(92 - 28)$ bis $(92 - 26)$ statt $(72 - 28)$ bis $(72 - 26)$ zuordnen. Ein sämtliche uns bekannten Elemente enthaltendes System im Zustande der relativen Ruhe müßte 144 Elemente umfassen, um ein harmonisch schwingendes System bilden zu können, denn dies ist der kleinste Zahlenraum jenseits von 92 mit symmetrischem Verlauf der Teilbarkeit. Auch die übrigbleibenden 20 Elemente von O.-Z. 72 bis 92 könnten aus dem genannten Grunde für sich kein harmonisches System bilden. Wohl aber könnten die 36 letzten Elemente für sich allein ein solches bilden. Ich wähle aus gleich ersichtlichem Grunde die Elemente von O.-Z. 59 bis zu dem hypothetischen Element Nr. 94. Diese 36 Elemente würden, für sich schwingend, in bezug auf das mittlere Element Nr. 77 denselben symmetrischen Verlauf der Perioden zeigen wie die Elemente der 36 Elemente umfassenden Reihe von Nr. 44 bis 9 in bezug auf das mittlere Element Nr. 27. Die Elemente von Nr. 59 bis 72, also die seltenen Erden, gehören daher zwei schwingenden Systemen an. Sie bilden das Ende des alten Systems von Nr. 1 bis 72 und zugleich den Anfang des neuen von Nr. 59 bis 94. Als Ende des alten Systems wiederholen die seltenen Erden die Valenzen vom Anfang des alten Systems, d. i. von O.-Z. 0 bis 13 in umgekehrter Reihenfolge (dritte Horizontalreihe der Tabelle 1). Als Anfang des neuen Systems aber wiederholen sie die Valenzen von O.-Z. 10 bis 23 in direkter Reihenfolge (siebente Horizontalreihe der Tabelle 1). Die Übereinanderlagerung beider ergibt die konstante Valenz 3 (fünfte

Tabelle 1.

1.	Elemente Nr. 13-0	Ordnungs- zahlen	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
2.		Atomzeichen	Al	Mg	Na	Ne	F	O	N	C	B	Be	Li	He	H	—
3.		Valenz	3	2	1	0	+7	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0	-1	0
4.	Elemente Nr. 59-72	Atomzeichen	Pr	Nd	—	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	—
5.		Summe der Valenzen von Reihe 3 u. 7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5
6.		Ordnungs- zahlen	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
7.	Elemente Nr. 10-22	Valenz	0	+1	+2	+3	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
8.		Atomzeichen	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V
9.		Ordnungs- zahlen	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23

Horizontalreihe der Tabelle 1). Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Verhältnisse unter Anführung der Atomnummern, der Zeichen der Elemente und der Valenzen. Damit ergibt sich die in Tabelle 2 dargestellte Schreibweise des periodischen Systems. Diejenigen Felder, wo beide Systeme übereinandergreifen, sind fett umrandet. Die darüber stehenden Zahlen sind die Normalvalenzen der ersten Hälfte der 18er Perioden. Die darunter stehenden römischen Ziffern sind die Normalvalenzen von O.-Z. 10 bis 23. Erstere gelten für die Elemente Nr. 1 bis 58, letztere für Nr. 73 bis 92. Die Summe beider gilt in den fett umrandeten Feldern. Sie ist konstant = 3. Die Valenzziffern am oberen und unteren Rande zeigen sehr schön, wie die beiden Systeme gegeneinander verschoben sind. Man könnte nun vielleicht fragen: Wie ist es möglich, daß am Ende des 36er Systems von Nr. 59 bis 94 beständig potentielle Energie in kinetische umgewandelt wird, wenn doch beide Systeme harmonisch schwingende sind? Wenn jedoch zwei Systeme, jedes für sich, harmonische Schwingungen ausführen, so ist damit nicht gesagt, daß sie auch in Wechselwirkung miteinander ein harmonisch schwingendes System bilden können. Eben dadurch, daß ein Teil der Gegenwirkung auf die Elemente Nr. 59 bis 72 von dem 72er System aufgenommen wird, fällt er im 36er System von Nr. 59 bis 94 aus, und die entsprechende potentielle Energie wird in den radioaktiven Umwandlungen umgesetzt in kinetische Energie. Man kann das Problem der radioaktiven Elemente deshalb auch ganz von dem der seltenen Erden aus betrachten. Beide bilden symmetrisch zueinander liegende Reihen am Anfang und Ende des 36er Systems. Ihre Anzahl ist einander gleich, wenn wir zu

den radioaktiven Elementen noch die nicht bekannten Nr. 93 und 94 hinzurechnen. Daß diese zu dem 36er System gehören, geht daraus hervor, daß andernfalls keine Symmetrie in bezug auf das zu O.-Z. 77 gehörende Element besteht. Wenn man daher die Vermehrung der potentiellen Energie bei den seltenen Erden zu der Auslösung kinetischer Energie bei den radioaktiven Elementen in Parallele setzt, so kann man sagen: So viel die Gegenwirkung seitens des 72er Systems den Stand der Elemente der seltenen Erden in der Spannungsreihe nach oben verschiebt, so viel verschiebt sie den Stand der radioaktiven Elemente gegenüber dem des Mutterelementes in der Spannungsreihe nach unten. Die seltenen Erden stellen eine Art Umkehrung des radioaktiven Verhaltens dar, indem sie dem radioaktiven Zerfall den Spannungsaufbau entgegensetzen. Fig. 1 illustriert dies. Die ausgezogene Linie

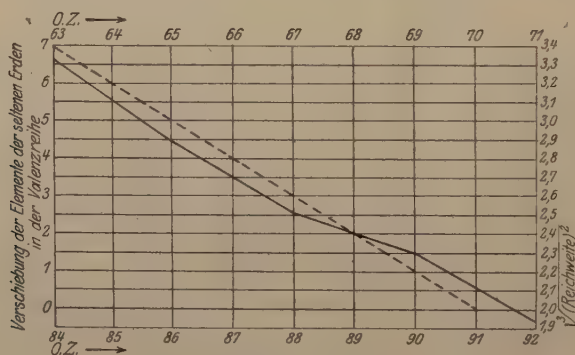


Fig. 1.

stellt die dritte Wurzel aus dem Quadrat der Reichweite, mithin nach der Geigerschen Formel das Quadrat der Anfangsgeschwindigkeit der α -Teilchen dar. Als Reichweite wurde das Mittel der Reichweiten einer jeden Plejade nach den Tabellen in dem Buche von Fajans: Radioaktivität, berechnet. Kurvenpunkte liefern also nur die geraden Ordnungszahlen. Die gestrichelte Kurve dagegen stellt die Verschiebung der Elemente der seltenen Erden in der Spannungsreihe gegenüber dem Stande, welchen sie in dem für sich schwingenden 36er System hätten, dar, die man ohne weiteres aus Tab. 1 ablesen kann. Der Verlauf beider Kurven beweist das oben Gesagte vollkommen. Vergleicht man den Aufstieg dieser Kurve mit der von mir abgeleiteten Kurve der Massenänderungen¹⁾, so fällt einem der zickzackförmige Verlauf der letzteren auf. Es wechselt ständig

¹⁾ Phys. ZS. 21, 162, 1920, sowie: Über die Darst. d. per. Syst. S. 23.

ein Element mit großer Massenänderung mit einem von kleinerer ab. Dies entspricht ganz dem Verhalten in der Zerfallsreihe, wo beständig eine Plejade, die nur α -Strahler enthält, mit einer, die nur β -Strahler enthält, abwechselt. Die Analogien mit dem radioaktiven Zerfallsschema, welche in dem Gang der Atomgewichte auftreten und zu den zahlreichen Versuchen führten, die Elemente als das Produkt von Aufbaureihen anzusehen, die eine Umkehrung radioaktiver Zerfallsreihen darzustellen, finden jetzt ihre Erklärung: Nicht weil die Elemente Endprodukte durch das periodische System hindurchgehender Aufbaureihen sind, besteht diese Analogie, sondern weil beide, die Massenänderungen der Atome zum Teil und der radioaktive Zerfall vollständig, durch dieselbe Ursache bedingt sind, nämlich die Translationsbewegung des Systems relativ zur übrigen Welt. In dem Maße, als die Geschwindigkeit des ganzen Systems wächst, also die Verschiebung in der Spannungsreihe und damit der radioaktive Zerfall in der Reihe der Elemente rückwärts greift, muß auch die Überschiebung des 36er Systems über das 72er System fortschreiten. Es müssen weitere Elemente den Charakter von „seltenen Erden“ annehmen. Ob also ein Element den Charakter des Elements einer seltenen Erde hat, läßt sich nicht aus Stabilitätsbedingungen für ein einzelnes Atom ableiten. Es ist nicht eine Funktion der Ordnungszahl allein, sondern eine Funktion der Ordnungszahl und der Translationsgeschwindigkeit des ganzen Systems, hängt daher von der jeweils vorhandenen Zahl der übrigen Elemente ab.

Freiburg i. B., Mai 1923.

Autorenregister.

- Becker, Karl und Ebert, Fritz. Röntgenspektroskopie an Metallverbindungen. S. 165.
- Benner, Sven. Eine Differentialmethode zur Messung von Kapazitäten mit Verlusten. S. 100.
- Bennewitz, Kurt u. Simon, Franz. Zur Frage der Nullpunktsenergie. S. 183.
- Born, M. und Heisenberg, W. Die Elektronenbahnen im angeregten Heliumatom. S. 229.
- Bothe, W. Eichmethoden für Emanationselektrometer. S. 266.
- Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen. S. 319.
- Czerny, Marianus. Über eine neue Form der Rubensschen Reststrahlenmethode. S. 321.
- Ebert, Fritz s. Becker.
- Einstein, A. Notiz zu der Arbeit von A. Friedmann „Über die Krümmung des Raumes“. S. 228.
- Emde, Fritz. Polare und axiale Vektoren in der Physik. S. 209.
- Euler, H. v. und Rudberg, Erik G. Reaktionskinetische Studien. I. S. 54.
- Fehrle, Karl. Phasenverschiebung, Relativbewegung und radioaktiver Zerfall. S. 397.
- Grimm, H. G. und Herzfeld, K. F. Über Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen. S. 77.
- Gudden, B. und Pohl, R. Lichtelektrische Leitung und chemische Bindung. S. 42.
- — Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen. S. 170.
- Gumbel, E. J. Zur analytischen Darstellung zweigipfliger Verteilungskurven. S. 332.
- Hanemann, H. s. Schulz.
- Heisenberg, W. s. Born.
- Henning, F. und Heuse, W. Strahlungsmessungen an Platin und Wolfram. S. 63.
- Hermann, Carl. Über die natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle NaClO_3 und NaBrO_3 . S. 103.
- Herweg, J. Über die Temperaturabhängigkeit der am ZnSCu -Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der Dielektrizitätskonstanten. S. 23.
- Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die durch Belichtung vergrößerte Dielektrizitätskonstante des ZnSCu -Phosphors. S. 29.
- Herzfeld, K. F. Zur Thermodynamik der Mischkristallbildung. S. 84.
- s. Grimm.
- Hettner, G. Anwendung der Radiometertheorie von E. Einstein auf die Westphalschen Radiometermessungen. S. 345.
- Heuse, W. s. Henning.
- Klemperer, Otto. Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung. S. 280.
- Konobejewski, S. s. Uspenski.
- Kratzer, A. Kombinationsbeziehungen und Terme im Bandenspektrum des Heliums. S. 353.
- Landé, A. Zur Theorie der Röntgenspektren. S. 391.
- Lewschin, W. L. s. Wawilow.
- Mark, H. und Weissenberg, K. Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetraiodids. S. 1.
- Röntgenographische Bestimmung der Struktur gewalzter Metallfolien. S. 314.

- Mell, Maria. Brechung und Absorption des Lichtes in der Zinkblende bei Temperaturen bis zu 700°. S. 244.
- Pauli jr., W. Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes. S. 155.
- Pohl, R. s. Gudden.
- Polanyi, M. und Schmid, E. Ist die Gleitreibung vom Druck normal zu den Gleitflächen abhängig? S. 336.
- Pringsheim, Peter. Über die photochemische Umwandlung fluoreszierender Farbstofflösungen. S. 71.
- Rudberg, Erik G. s. Euler.
- Schmid, E. s. Polanyi.
- Schulz, H. u. Hanemann, H. Oberflächenschichten bei Metallreflexion. S. 200.
- Schwarcz, Elemér. Ein neuer einfacher Satz in der geometrischen Optik der Linsen. S. 340.
- Seeliger, R. Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Günther-Schulze über die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. S. 211.
- Sexl, Theodor. Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. S. 34.
- Simon, Franz s. Bennewitz.
- Tschulanowsky, W. Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf das Serienspektrum des Heliums. S. 300.
- Uspenski, N. u. Konobejewski, S. Die Beugung der Röntgenstrahlen in mikrokristallinen Strukturen. S. 215.
- Vegard, L. Das Nordlichtspektrum und die Konstitution der oberen Atmosphärenschicht. S. 367.
- Wawilow, S. J. u. Lewschin, W. L. Beiträge zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. II. S. 135.
- Weissenberg, K. s. Mark.
- Wentzel, Gregor. Neue numerische Untersuchung der Röntgenspektraltermen. S. 46.
- Würschmidt, J. Die Abhängigkeit der Koerzitivkraft und der Remanenz von der Magnetisierungsfeldstärke. S. 203.

